

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
ANNÉE 1909-1910 N° 14

SUR
LA SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES
AU POINT DE VUE ANALYTIQUE

ÉTUDE CRITIQUE ET NOUVELLES MÉTHODES

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le juillet 1910

PAR

Jean BERTHEAUME

Pharmacien de 1^{re} classe
Lauréat de l'Ecole Supérieure de Pharmacie
Ex-interne des hôpitaux de Paris

JURY { MM. BOUCHARDAT, *Président.*
MOUREU, *Professeur.*
DELÉPINE, *Agrégé.*

PARIS
HENRY PAULIN ET C^{ie}, ÉDITEURS
21, RUE HAUTEFEUILLE, (6^e)

1910

SUR

LA SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES

AU POINT DE VUE ANALYTIQUE

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
ANNÉE 1909-1910 N° 14

SUR
LA SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES
AU POINT DE VUE ANALYTIQUE

ÉTUDE CRITIQUE ET NOUVELLES MÉTHODES

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le juillet 1910

PAR

Jean BERTHEAUME

Pharmacien de 1^{re} classe
Lauréat de l'Ecole Supérieure de Pharmacie
Ex-interne des hôpitaux de Paris

JURY { MM. BOUCHARDAT, *Président.*
MOUREU, *Professeur.*
DELÉPINE, *Agrégé.*

PARIS
HENRY PAULIN ET C^{ie}, ÉDITEURS
21, RUE HAUTEFEUILLE, (6^e)

1910



Personnel de l'École Supérieure de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O. *,  I.
BOUCHARDAT, Assesseur, O. *,  I.
E. MUSSON, Secrétaire,  I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, O. *,  I.....	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *,  I.....	Botanique générale.
VILLIERS, *,  I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *,  I.....	Pharmacie galénique.
GAUTIER, *,  I.....	Chimie minérale.
RADAIS,  I.....	Cryptogamie.
BEHAL, *,  I.....	Chimie organique.
PERROT, *,  I.....	Matière médicale.
COUTIERE,  I.....	Zoologie.
BERTHELOT,  I.....	Physique.
GRIMBERT,  I.....	Chimie biologique.
MOUREU, *,  I.....	Pharmacie chimique.
LEBEAU,  I.....	Toxicologie.

Professeurs honoraires : MM. MARCHAND,  I; JUNGFLEISCH, O. *,  I.

AGREGES EN EXERCICE

MM. GUERBET,  I.		MM. GUÉRIN,  I.
DELÉPINE,  I.		GUEGUEN,  I.
VALEUR,  A.		LUTZ,  I.
BOUGAULT,  A.		HERISSEY,  I.
TASSILLY,  I.		

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ,  I.....	Chimie générale.
COUSIN,  I.....	Chimie analytique.
SOUEÏES.....	Micrographie.
MOUROLT,  I.....	Physique.
BARTHELAT,  I.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER,  A.
Bibliothécaire : M. DORVEAUX,  I.

A MON MAÎTRE

M. LE PROFESSEUR G. BOUCHARDAT

Professeur d'Hydrologie et de Minéralogie
à l'École supérieure de Pharmacie
Membre de l'Académie de Médecine
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage respectueux.

A M. MAURICE FRANÇOIS

Docteur ès sciences
Pharmacien en chef des hôpitaux

Témoignage de vive reconnaissance

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES FRÈRES

MEIS ET AMICIS

SUR

LA SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES

AU POINT DE VUE ANALYTIQUE

AVANT-PROPOS

Avant d'en venir à l'exposé de ce travail, je me fais un devoir d'exprimer mes sentiments de reconnaissance à tous ceux qui m'en ont facilité et rendu agréable l'accomplissement, soit par leurs conseils, soit par l'intérêt qu'ils m'ont porté.

Je prie d'abord M. le professeur Bouchardat, mon maître, qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire et m'a toujours témoigné les marques de la plus grande bienveillance, d'agréer l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Je prie également M. le professeur Jungfleisch, qui m'a fait le grand honneur de présenter à l'Académie des Sciences quelques-uns des résultats de cette étude, d'agréer mes respectueux et sincères remerciements.

M. François m'a inspiré l'idée de ce travail, au cours duquel il m'a guidé de ses conseils éclairés avec une patience inlassable ; il fut pour moi un maître et un ami et je suis particulièrement heureux de lui exprimer ici ma vive reconnaissance et ma profonde sympathie.

A M. le professeur agrégé Delépine, dont le remarquable travail sur la séparation des méthylamines m'a été d'un grand secours et qui personnellement m'a fourni d'utiles renseignements, j'adresse l'expression de toute ma reconnaissance.

Je prie M. le professeur Moureu, qui a bien voulu accepter de faire partie de mon jury, d'agréer mes sincères remerciements.

INTRODUCTION

Les alcalis organiques sont connus depuis un siècle environ : c'est de cette époque que date sinon la détermination exacte de leur nature, du moins la découverte de principes naturels végétaux, tels que la morphine et la strychnine, désignés ensuite, à cause de leur alcalinité, sous le nom d'alcaloïdes.

L'histoire de ces corps s'est rapidement développée à la suite des nombreux travaux dont ils furent l'objet, notamment de la part de Würtz et d'Hofmann, travaux qui permirent de les préparer et d'établir leurs rapports avec d'autres composés connus.

Incontestablement, les plus importants des alcalis organiques sont les termes les plus simples, c'est-à-dire les méthylamines, les éthylamines et les termes voisins : la monométhylamine est le type de la fonction amine en chimie organique.

Ces premiers termes ressemblent beaucoup par leurs propriétés à l'ammoniaque dont ils dérivent, par substitution de restes alcooliques à l'hydrogène. Ils sont très volatils ; ce sont des bases fortes déplaçant les oxydes dans leurs sels et fréquemment les redissolvant, tout comme le fait l'ammoniaque.

Ces analogies étroites expliquent la difficulté de séparer entre eux des corps si voisins et de les doser dans leurs mélanges.

Parmi ces alcalis, les amines méthylées ou méthylamines,

dont nous nous occuperons uniquement dans ce travail, méritent de retenir tout particulièrement l'attention.

On les rencontre parfois à l'état naturel dans certains végétaux, soit à l'état libre, soit à l'état de sels; telle est la monométhylamine trouvée dans la mercuriale, d'où le nom de mercurialine qui lui avait été donné au début, telle est surtout la triméthylamine dont la présence a été signalée dans plusieurs plantes, notamment dans les fleurs de *Cratægus Oxyacantha*, d'*Arnica*, de Camomille, dans les feuilles de *Chenopodium vulvaria* et de divers autres *Chenopodium*.

Mais, le plus souvent, ces bases tirent leur origine de la décomposition pyrogénée de substances animales et végétales ou de la destruction de produits naturels, sous l'influence de ferments.

Dans le groupe des substances fournissant des méthylamines par pyrogénéation, il faut citer au premier rang les vinasses de betterave, dont la composition complexe a été établie par Duvillier et Buisine (1), l'huile animale de Dippel et l'acide pyrolygneux brut.

Plus important encore est le groupe des produits animaux et végétaux susceptibles de fournir des méthylamines par fermentation. On en a indiqué un grand nombre parmi lesquels nous citerons : la saumure de harengs, où l'on trouve les trois amines, l'eau de suint, qui, d'après les analyses de M. Buisine (2), contient de la monométhylamine et de la triméthylamine, la levure de bière et la farine de froment putréfiées, le guano, etc...

Pour être complet, nous devons ajouter que l'on a signalé également la présence des méthylamines, ou plus exactement de la triméthylamine, dans des produits d'origine animale tels que l'huile de foie de morue, le sang de veau et l'urine de l'homme. Toutefois, jusqu'à ce que des expériences pré-

(1) E. DUVILLIER et A. BUISINE. C. R., t. LXXXIX, 1879, pages 48 et suiv.

(2) A. BUISINE. C. R., t. CIV, p. 1292, 1887.

cises aient été faites, la préexistence de ces divers produits ne nous paraît pas suffisamment établie. Les alcalis énergiques, tels que la potasse ou la soude, que l'on emploie pour mettre les amines en liberté, sont parfaitement capables de détruire certains principes naturels azotés, analogues à la bétaine par exemple et qui fournissent de la triméthylamine par leur décomposition. Nous en connaissons déjà d'ailleurs un certain nombre dans ce cas ; ce sont, pour ne citer que les principaux : la narcotine, la codéine, la névrine.

Quoi qu'il en soit, il faut reconnaître, qu'à l'heure actuelle, la question de la recherche des amines, dans les produits d'excrétion en particulier, préoccupe les physiologistes et les médecins.

Des liens de parenté très étroits rattachent en effet des corps très répandus dans l'organisme, tels que la choline et les lécithines, à la triméthylamine dont elles dérivent et il y aurait un très grand intérêt, en ce qui concerne cette dernière base, à connaître sa présence possible, normale ou pathologique, tant dans les divers liquides physiologiques que dans les produits d'excrétion.

L'importance des méthylamines dans la littérature chimique, jointe à l'intérêt d'actualité qui s'attache aujourd'hui à la question, fait ressortir nettement l'utilité qu'il y a de pouvoir caractériser et séparer d'une façon certaine ces bases mélangées. Si un certain nombre de procédés ont été donnés qui permettent de séparer assez exactement de grosses quantités de ces amines (Hofmann, Delépine), il n'existe point, par contre, de méthodes, parfaitement inattaquables, permettant d'opérer le dosage de ces bases mélangées, sur une quantité minime, cas qui se présente le plus fréquemment. Les discussions qui ont eu lieu entre M. Vincent et MM. Du villier et Buisine (1), le démontrent largement. Cepen-

(1) Comptes rendus Ac. des Sciences, t. LXXXIX, p. 48, 238, 709, 788.

dant il serait très désirable de posséder à cet égard une méthode rigoureuse, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel et commercial.

Convaincu des services que pourraient rendre des données exactes sur ce sujet, nous nous sommes appliqué, dans ce travail, à déterminer d'abord la valeur des principales méthodes de séparation et de dosage des méthylamines et de l'ammoniaque, proposées jusqu'ici, à en dégager les avantages et les inconvénients, enfin à rechercher une méthode permettant de doser avec exactitude l'ammoniaque, la monométhylamine, la diméthylamine et la triméthylamine, à l'état de mélange.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DES AMINES EMPLOYÉES DANS CE TRAVAIL

PROPRIÉTÉS ANTÉRIEUREMENT CONNUES

Nous avons pensé, en commençant ce travail, pouvoir nous procurer dans le commerce, des sels d'amines répondant aux conditions de pureté qu'exigeait une étude de ce genre.

Il nous fallut bientôt y renoncer devant la qualité de ces produits. Non seulement ils contenaient presque tous de l'ammoniaque en proportion variable, mais, chose plus grave encore, quelques-uns n'étaient qu'un mélange de bases diverses. Et cependant, ils sont vendus comme purs, à raison de 500 à 900 francs le kilogramme !

En présence de ces difficultés, je pris le parti, par mesure de prudence, de préparer moi-même les divers sels d'amine dont j'avais besoin.

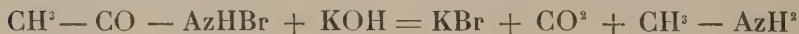
Évitant complètement les méthodes où l'on sépare un mélange de plusieurs amines, j'ai choisi celles qui donnent, de premier jet, une amine isolée bien exempte de bases voi-

sines, la seule impureté pouvant être de l'ammoniaque en quantité assez réduite pour qu'il soit possible de l'éliminer par un ou deux traitements au plus à l'oxyde jaune de mercure (1). Je vais décrire ces méthodes et indiquer, à propos de chaque amine, les caractères analytiques et les propriétés auxquelles on peut reconnaître la base libre ou ses principaux sels. Ces déterminations très simples pourront suffire, dans la plupart des cas, à les identifier et à contrôler le degré de leur pureté.

MONOMÉTHYLAMINE

Préparation par la méthode d'Hofmann à l'acétamide bromé, modifiée par M. François

La méthode, telle qu'elle a été donnée par Hofmann (2), consiste essentiellement à décomposer par la potasse de l'acétamide bromé préparé au moment du besoin :



On obtient, dans ces conditions, de la monométhylamine exempte d'autres bases, mais contenant seulement un peu d'ammoniaque.

M. François a établi, dans une série de travaux (3), auxquels nous renvoyons le lecteur, la nature exacte de l'acétamide bromé, ainsi que la théorie de la préparation de la monométhylamine par ce composé. En outre, il a modifié complètement le mode opératoire indiqué par Hofmann et porté le rendement de 35 à 72 % du rendement théorique.

La solution bromée est préparée au moyen de l'acétamide,

(1) M. FRANÇOIS. C. R., t. CXLIV, 1907, p. 568.

(2) W. HOFMANN. *Deut. chem. Gesellsch.*, 1877, p. 2226.

(3) M. FRANÇOIS. C. R., t. CXLVII, p. 680 et 983; 1908 et t. CXLVIII, p. 173; 1909.

du brome, de l'eau et du carbonate de chaux, de façon à ce que tout le brome entre en combinaison avec l'acétamide.

Puis, la réaction entre cette solution et la soude est effectuée, non plus à 60°-70°, mais à température élevée, et par fractions, dans un appareil et suivant une technique décrits par l'auteur. On fait suivre d'un entraînement par la vapeur d'eau.

Le produit final est constitué par de la monométhylamine, mélangée uniquement de 10 % environ d'ammoniaque que l'on élimine par l'oxyde jaune de mercure.

Pour obtenir le chlorhydrate, on sature par l'acide chlorhydrique dilué, on évapore la solution au bain-marie, en présence d'un léger excès de base, jusqu'à consistance pâteuse, puis dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi des cristaux très blancs, que l'on conserve dans des flacons secs et bouchant bien. Par cristallisation dans l'alcool, on peut l'avoir en belles paillettes nacrées.

Nous considérons le procédé d'Hofmann, modifié par M. François, comme le procédé de choix lorsqu'on a en vue la préparation de la monométhylamine pure.

Dans ces dernières années, on a donné la préférence, pour la préparation de cette base pure, à la méthode de MM. Brochet et Cambier (1), à cause de son rendement économique et de son exécution facile.

Le procédé consiste à faire agir le formol à 40 centièmes sur le chlorhydrate d'ammoniaque pur et sec. Le produit brut obtenu est un mélange de chlorhydrate de monométhylamine, de chlorhydrate d'ammoniaque, de formol et de chlorhydrate de triméthyltriméthylène-triamine. Ce dernier composé reste dans le produit avec du chlorhydrate d'ammoniaque, après cristallisation dans l'alcool absolu (2), ce qui constitue un grave inconvénient de la méthode.

La monométhylamine est un gaz combustible se liquéfiant

(1) BROCHET et CAMBIER. *Bull. Soc. Chim.*, p. 533, 1895.

(2) M. FRANÇOIS. *C. R.*, t. CXLVII, p. 128, 1908.

aisément, ayant une odeur analogue à celle de l'ammoniaque, contrairement à une opinion assez couramment admise qui lui attribue une odeur caractéristique.

Elle est extrêmement soluble dans l'eau. Elle est volatile et très alcaline. Elle peut être dosée par distillation et alcalimétrie, en présence de tournesol d'orcine, aussi facilement que l'ammoniaque.

Elle donne avec l'iodure mercurique des combinaisons d'addition (1) :

$\text{HgI}^2 (\text{CH}^5\text{Az})^6$, liquide

$\text{HgI}^2 (\text{CH}^5\text{Az})^3$ et $\text{HgI}^2 \text{CH}^5\text{Az}$, cristallisés.

Elle ne se combine pas avec l'oxyde jaune de mercure en milieu alcalin, ce qui la distingue de l'ammoniaque.

Sa solution aqueuse, saturée par l'acide picrique, laisse déposer par évaporation spontanée, de gros prismes jaune-orangé de picrate de monométhylamine, fusibles à 207° (2).

Le réactif iodo-ioduré n'y détermine aucun précipité.

Le réactif de Nessler donne avec la monométhylamine, rigoureusement exempte d'ammoniaque, un précipité blanc, à peine jaunâtre, couleur d'iodure d'argent récemment préparé, insoluble dans un excès de réactif ou dans un excès d'eau. L'étude de ce composé a été faite par M. Delépine (3), qui en a établi la formule.

Le *chlorhydrate de monométhylamine* cristallise en lamelles hygroscopiques, fondant à 227° . Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme.

Il forme avec le chlorure de platine un chloroplatinate cristallisé, avec le biiodure de mercure des iodomercurates $(\text{CH}^5\text{AzHI} \text{ HgI}^2)$, $(\text{CH}^5\text{AzHI})^2 \text{ HgI}^2$ et chloriodomercurate $(\text{CH}^5\text{AzHCl})^2 \text{ HgI}^2$, cristallisés (4).

Le *sulfate de monométhylamine* cristallise en aiguilles al-

(1) M. FRANÇOIS. C. R., t. CXLII, p. 1199, 1906.

(2) DELÉPINE. Thèse Pharmacien 1^{re} classe, 1896, p. 45.

(3) — — — — — p. 47.

(4) M. FRANÇOIS. C. R., t. CXL, p. 1697, 1905.

longées, très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool.

DIMÉTHYLAMINE

Préparation par la nitrosodiméthylaniline

On forme d'abord le chlorhydrate de cette base par addition de nitrite de soude à une solution froide de diméthylaniline pure dans l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline se précipite sous forme d'une poudre jaune-orangé que l'on sèche et décompose au moyen de la lessive de soude (1). La diméthylamine, mise en liberté, est condensée dans l'eau ou l'acide chlorhydrique étendu.

Toutefois le produit obtenu est généralement coloré en jaune par du nitrosophénol entraîné par la vapeur d'eau ou plus probablement par une quinone formée pendant la réaction. Aussi est-il nécessaire de le redistiller une seconde fois, sans aller jusqu'à l'ébullition franche du liquide ; on obtient ainsi une solution de diméthylamine incolore. (Celle que nous avons préparée contenait un peu d'ammoniaque, nous l'avons purifiée par l'oxyde jaune de mercure.)

Pour la transformer en chlorhydrate, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on évapore la solution obtenue comme il a été dit pour la monométhylamine.

Pour avoir ce sel en beaux cristaux, il suffirait de le faire cristalliser dans l'alcool.

La *diméthylamine* constitue un gaz combustible, facilement liquéfiable, à légère odeur de marée, très soluble dans l'eau.

Comme la monométhylamine, elle est très volatile et très alcaline. Elle peut être déplacée facilement de ses combinaisons par les alcalis fixes et dosée comme l'ammoniaque.

(1) Pour les détails sur le mode opératoire voir: F. Ullmann, *Travaux pratiques de ch. organique*, 1904, p. 132.

Elle ne se combine pas avec l'oxyde jaune du mercure en milieu alcalin.

L'acide picrique, en solution aqueuse ou alcoolique donne avec la solution aqueuse de la base des cristaux de picrate fondant à 155°-156° (Delépine).

Le réactif iodo-ioduré y détermine un précipité jaune d'iode de diméthylamine, corps instable, dont la nature est encore mal connue et sur la formation duquel on ne pourrait se baser pour caractériser la diméthylamine.

Le réactif de Nessler y donne un précipité blanc difficilement soluble dans un excès de réactif et dans un excès d'eau.

Le *chlorhydrate de diméthylamine* est extrêmement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le chloroforme. Il est plus déliquescent que les sels correspondants de monométhylamine et de triméthylamine. Il fond à 171°.

Avec le chlorure de platine, il donne un chloroplatinate cristallisé en prismes rhomboïdaux droits, peu solubles dans l'alcool.

Le réactif iodo-ioduré détermine dans sa solution neutre ou acide un précipité de periodure de diméthylamine, formé de cristaux à éclat métallique, sur la nature et les propriétés duquel nous reviendrons dans la suite de ce travail.

Le *sulfate de diméthylamine* est faiblement soluble dans l'alcool.

TRIMÉTHYLAMINE

Préparation par l'oxyde de tétraméthylammonium

La triméthylamine a été préparée par la destruction sèche de l'oxyde de tétraméthylammonium.

Ce corps s'obtient par la décomposition de l'iodure de tétraméthylammonium vérifié exempt de bases étrangères, dissous dans l'eau, au moyen d'oxyde d'argent en excès.

La liqueur, débarrassée de l'iodure d'argent par filtration, est une solution de l'oxyde d'ammonium quaternaire.

Après évaporation à une douce chaleur au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, le produit est porté dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; on obtient ainsi une masse cristalline compacte d'oxyde de tétraméthylammonium.

Ce corps est décomposé dans un matras chauffé au bain de sable et la triméthylamine qui distille condensée dans un flacon refroidi, garni d'acide chlorhydrique en excès.

Il distille en même temps de l'alcool méthylique qui s'élimine facilement à chaud. Nous avons constaté en outre, dans cette préparation, surtout vers la fin, la formation d'aldéhyde formique. Pour en débarrasser complètement le chlorhydrate, on est dans la nécessité d'évaporer sa solution à siccité et de chauffer au bain-marie le sel obtenu, pendant une heure ou deux environ.

Le chlorhydrate de triméthylamine préparé par ce procédé est très pur. On peut le faire cristalliser dans l'alcool pour l'avoir en très beaux cristaux.

La *triméthylamine* est un gaz combustible, facilement condensable, à odeur très caractéristique rappelant celle du poisson gâté, très soluble dans l'eau.

Elle est volatile comme les bases précédentes; sa réaction est alcaline; elle peut être dosée de même par distillation et alcalimétrie.

Elle ne forme pas de combinaison avec l'oxyde jaune de mercure en milieu alcalin.

Elle donne facilement avec l'acide picrique un picrate cristallisé en petits prismes, fusibles à 216° (Delépine).

Le réactif iodo-ioduré, ajouté à sa solution aqueuse, y détermine un précipité jaune d'odeur rappelant celle de l'iodoforme et de la triméthylamine (Delépine), corps très instable.

En solution étendue, le réactif de Nessler ne donne pas de précipité avec la triméthylamine; en solution concentrée,

il donne un précipité blanc qui prend rapidement l'aspect cristallin en devenant jaunâtre et qui se dissout facilement par addition d'eau, ce qui le distingue des précipités obtenus dans les mêmes conditions avec la diméthylamine et surtout avec la monométhylamine.

Le *chlorhydrate de triméthylamine* cristallise en prismes hygroscopiques, fusibles aux environs de 275° et se décomposant au-dessus de cette température. Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Il forme avec le chlorure de platine un chloroplatinate cristallisé en octaèdres peu solubles dans l'alcool.

Le réactif iodo-ioduré, ajouté à sa solution neutre ou acide, même très étendue, y détermine un précipité de periodure de triméthylamine, cristallisé en lamelles vert-bleuâtres, à reflets métalliques. (Ce corps sera étudié plus loin.)

Le *sulfate de triméthylamine* est peu soluble dans l'alcool.

Mode de recherche sensible de l'ammoniaque

Aux différentes réactions, énumérées à propos de chaque base, nous en ajouterons une touchant la présence, dans les amines, de l'ammoniaque en quantité minime.

Elle est basée sur l'emploi d'un réactif spécial, analogue au réactif de Nessler, ne précipitant pas les amines et précipitant au contraire, dans des conditions déterminées, l'ammoniaque à partir d'une teneur égale ou supérieure à 2‰ (1).

Ce réactif que nous appellerons, dans un but d'abréviation, *réactif critérium*, contient par litre :

Iodure mercurique	22 gr. 7
Iodure de potassium	33 gr.
Soude (déterminée par dosage) . . .	35 gr.

(1) M. FRANÇOIS. C. R., t. CXLIV, p. 857, 1907.

Il reste limpide à froid par addition de quantités ménagées de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorhydrate de méthylamine ; chauffé vers 90° avec du chlorhydrate de méthylamine, il demeure limpide ; chauffé avec des traces de chlorhydrate d'ammoniaque, il fournit un précipité brun.

L'auteur indique de l'employer de la façon suivante :

« On pèse 0 gr. 10 du chlorhydrate de méthylamine à essayer, on les fait tomber dans une petite éprouvette graduée de 20 centimètres cubes ; par addition de 15 centimètres cubes d'eau, on dissout le sel ; on ajoute 5 centimètres cubes du réactif et fait passer le mélange dans un tube à essais qu'on chauffe lentement en le promenant dans la flamme d'une lampe à alcool jusqu'à ce qu'il se produise dans le liquide de fines bulles gazeuses.

Avec le chlorhydrate de méthylamine exempt d'ammoniaque purifié par l'oxyde jaune de mercure, la liqueur reste limpide et incolore.

Avec le même chlorhydrate mélangé de 1 ‰ de chlorhydrate d'ammoniaque, la liqueur reste encore limpide et incolore.

Avec le même chlorhydrate mélangé de 2 ‰ de chlorhydrate d'ammoniaque, la liqueur incolore et limpide à froid fournit, à chaud, un précipité rouge brun abondant.

Avec un chlorhydrate plus riche en ammoniaque, le précipité brun pourrait se produire à froid.

Cette réaction décèle donc 2 ‰ de chlorhydrate d'ammoniaque dans le chlorhydrate de méthylamine.

Si on veut l'appliquer à de la méthylamine libre, on forme extemporanément 0 gr. 10 de chlorhydrate dans l'éprouvette, en y plaçant 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique titré contenant exactement 0 gr. 054 HCl, ajoutant un fragment de papier de tournesol, puis, au moyen d'un tube effilé, la méthylamine à essayer jusqu'à neutralité. On complète avec de l'eau 15 centimètres cubes et ajoute les 5 centimètres cubes de réactif. »

Cette méthode de recherche permet de contrôler la pureté d'une méthylamine et de suivre la marche de sa purification par l'oxyde jaune de mercure. En outre, elle évite très souvent d'avoir recours à un dosage complet.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

METHODES DE SÉPARATION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES

Quelles que soient les méthodes employées à leur préparation, il est rare que les amines ne renferment pas d'ammoniaque. Si la proportion de cette base est relativement faible dans la monométhylamine préparée par le procédé de Würtz, par action du cyanate de méthyle sur la potasse, dans la diméthylamine préparée par la nitrosodiméthylaniline, dans la triméthylamine préparée par l'oxyde de tétraméthylammonium, elle est considérable dans les amines obtenues par les autres méthodes et en particulier par celles d'Hofmann et de Brochet et Cambier.

Dès la découverte des amines volatiles, les chimistes ont cherché à débarrasser les bases de cette ammoniaque. Parmi les procédés employés dans ce but, nous étudierons le procédé de Würtz à l'alcool absolu, longtemps le seul en usage et considéré comme parfait, celui de M. Jarry, basé sur le déplacement de l'ammoniaque par la méthylamine dans le chlorhydrate et le procédé de M. François à l'oxyde jaune de mercure.

I. — SÉPARATION PAR L'ALCOOL ABSOLU

Ce procédé semble dû à Würtz qui le décrit lors de la découverte de l'éthylamine (1).

Il consiste à traiter les chlorhydrates par l'alcool absolu bouillant, qui doit dissoudre le chlorhydrate d'amine, à l'exclusion du chlorhydrate d'ammoniaque. L'application de cette méthode générale à la préparation du chlorhydrate de monométhylamine a été critiquée à maintes reprises, en particulier par M. Jarry (2) et par MM. Brochet et Cambier (3), mais faute de procédé analytique, aucune détermination précise n'a été faite, permettant d'évaluer numériquement la valeur de cette méthode.

J'ai essayé de trancher la question, en déterminant la solubilité, dans l'alcool absolu, du chlorhydrate de monométhylamine, du chlorhydrate d'ammoniaque et de leur mélange.

Pour la détermination des solubilités dans l'alcool bouillant, j'ai utilisé, pour opérer les prises d'essai, toujours délicates, une disposition spéciale (fig. 1 et 2).

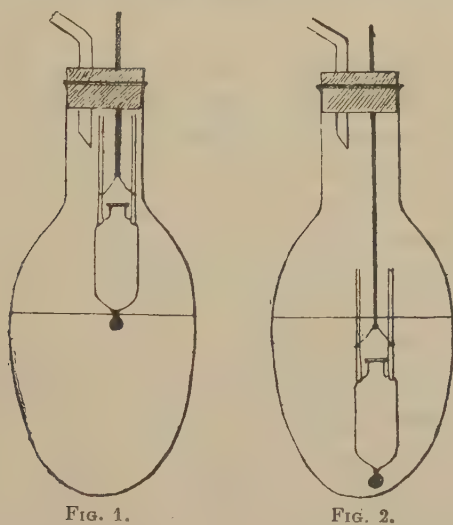
L'alcool et le chlorhydrate en excès sont placés dans un ballon de forme ovoïde, c'est-à-dire plus haut que large, de 1.300 centimètres cubes de capacité, muni d'un col court de 5 centimètres de diamètre. Le ballon est posé sur un bain-marie et relié à un réfrigérant ascendant. Le bouchon en est traversé, outre le tube abducteur, par une baguette de verre qui peut se déplacer à frottement doux et supporte une ampoule cylindrique de 25 centimètres cubes environ, terminée, en haut, par un goulot coiffé d'un morceau de toile fine, en bas, par un crochet susceptible de recevoir un lest ; elle porte latéralement deux petits tubes de 10 centimètres

(1) WURTZ. *Ann. Chim. Phys.*, [3] XXX, p. 456, 1850.

(2) JARRY. *Ann. Chim. Phys.*, [7] XVII, p. 376, 1899.

(3) BROCHET ET CAMBIER. *Bull. Soc. Chim.*, [3] XIII, p. 533.

de haut, ouverts à leur partie supérieure. Au début d'une opération, on la maintient hors du liquide. Lorsque l'ébul-



lition a été prolongée assez longtemps et que l'on juge la solution saturée, l'ampoule a pris la température de la vapeur et ne contient aucun liquide condensé. On l'enfonce alors complètement dans le liquide ; celui-ci pénètre à l'intérieur en se filtrant sur la toile, tandis que l'air déplacé s'échappe par les deux tubes latéraux. Il suffit de la soulever à nouveau, pour avoir une prise d'essai faite dans les meilleures conditions et même, d'un volume déterminé.

La détermination de la quantité de sel dissous a été faite par évaporation de la solution et dessiccation à 100° pour le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorhydrate de monométhylamine isolés. Elle a été vérifiée par le dosage des bases.

Pour la détermination du mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorhydrate de monométhylamine, je me suis servi du procédé d'analyse de M. François (1).

(1) M. FRANÇOIS. C. R., *Ac. des Sciences*, t. CXLIV, 1907, p. 858.

Solubilité du chlorhydrate de monométhylamine

250 grammes de chlorhydrate de monométhylamine pur, desséché à 110°, puis dans le vide sec, sont projetés rapidement dans le ballon contenant 500 grammes d'alcool absolu. L'ébullition est maintenue pendant trois quarts d'heure au bout desquels on fait les prises d'essai, dans les conditions indiquées ci-dessus.

La température du liquide bouillant était de 82° (thermomètre en entier sous le bouchon).

100 gr. d'alcool absolu ont dissous à 82° :

22 gr. 94	23 gr. 0	23 gr. 0	23 gr. 1
Moyenne : 23 gr. 01 CH^5AzHCl			

Solubilité du chlorhydrate d'ammoniaque

50 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque pur, desséché à 110°, puis dans le vide sec, sont mis en contact avec 500 grammes d'alcool absolu dans le ballon. Après trois quarts d'heure d'ébullition, on procède à des prises d'essai.

La température du liquide bouillant était de 78°5.

100 gr. d'alcool absolu ont dissous à 78°5 :

1 gr. 5403	1 gr. 5428	1 gr. 5321
Moyenne : 1 gr. 538 AzH^4Cl		

Dans une autre expérience, la solubilité du même chlorhydrate d'ammoniaque a été déterminée à 0°. De l'alcool absolu, saturé de chlorhydrate d'ammoniaque à la température ordinaire, a été maintenu dans la glace fondante pendant vingt-quatre heures, après quoi on a fait les prises d'essai par les méthodes ordinaires.

100 gr. d'alcool absolu ont dissous à 0° :

0 gr. 778 AzH^4Cl .

Solubilité du mélange de chlorhydrate de monométhylamine et de chlorhydrate d'ammoniaque

200 grammes de chlorhydrate de monométhylamine pur et sec et 50 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque sont mis en contact avec 500 grammes d'alcool absolu. L'ébullition est maintenue comme précédemment pendant trois quarts d'heure, après quoi on fait des prises d'essai à l'ébullition.

La température du liquide bouillant était de 82°.

100 gr. d'alcool absolu ont dissous à 82° :

25 gr. 0 de chlorhydrate de monométhylamine.

2 gr. 266 — d'ammoniaque.

Total : 27 gr. 266

La solubilité de chacun des sels est donc augmentée, quand ils se dissolvent simultanément dans l'alcool absolu.

Le rapport du chlorhydrate de monométhylamine dissous au chlorhydrate d'ammoniaque dissous est de :

$$\frac{25,0}{2,266} = \frac{11}{1}$$

La solubilité du même mélange des deux chlorhydrates a été déterminée à 0°.

100 gr. d'alcool absolu ont dissous à 0° :

6 gr. 0 de chlorhydrate de monométhylamine.

0 gr. 650 — d'ammoniaque.

Total : 6 gr. 650

Le rapport du chlorhydrate de monométhylamine dissous au chlorhydrate d'ammoniaque dissous est de :

$$\frac{6,00}{0,65} = \frac{9,2}{1}$$

On peut conclure de ces déterminations que lorsqu'on traite par l'alcool absolu bouillant un mélange de chlorhydrate de monométhylamine et de chlorhydrate d'ammoniaque, on dissout à la fois les deux sels dans la proportion de 11 à 1.

Pendant le refroidissement de 82° à 0°, il se dépose : 25 gr. — 6 gr. = 19 gr. de chlorhydrate de monométhylamine et 2 gr. 266 — 0 gr. 65 = 1 gr. 616 de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sel qui cristallise doit donc contenir AzH^4Cl dans la proportion de :

$$\frac{1,616}{19,000} = 8,50 \%$$

Telles sont les données théoriques. Nous en avons vérifié la précision par les expériences qui suivent :

1° L'alcool absolu bouillant saturé de chlorhydrate de monométhylamine pur et de chlorhydrate d'ammoniaque, étant filtré rapidement dans un entonnoir à filtrations chaudes, les cristaux déposés contiennent : 8,5 % de chlorhydrate d'ammoniaque, ainsi que le faisait prévoir le rapport établi plus haut.

2° Un chlorhydrate de monométhylamine brut, préparé suivant la méthode de MM. Brochet et Cambier, étant traité par l'alcool absolu bouillant, les cristaux qui se sont déposés de premier jet contiennent 10,8 % de chlorhydrate d'ammoniaque (1).

Ces résultats sont en contradiction avec l'opinion généra-

(1) Si la concentration de la solution aqueuse a été bien conduite, il ne reste plus de chlorhydrate d'ammoniaque à la reprise par l'alcool, ou du moins la quantité qui reste est suffisamment soluble pour ne pouvoir être séparée.

(CAMBIER ET BROCHET, *Bull. Soc. Chim.* [3], XIII, p. 535.)

lement reçue qui veut que le chlorhydrate d'ammoniaque soit insoluble dans les solutions alcooliques saturées de chlorhydrate de méthylamine.

Il a été admis également que le chlorhydrate d'ammoniaque était insoluble dans les solutions aqueuses saturées de chlorhydrate de monométhylamine.

Il n'en est rien non plus, car une solution aqueuse saturée de chlorhydrate de monométhylamine pur, étant saturée de chlorhydrate d'ammoniaque pur à la température ordinaire (15°), si l'on filtre et évapore la solution, le sel obtenu contient : 9,2 % de chlorhydrate d'ammoniaque.

La conclusion à tirer de ces essais est la suivante :

Un chlorhydrate de monométhylamine, purifié d'ammoniaque par le traitement à l'alcool absolu bouillant, retient au minimum : 8,5 % de chlorhydrate d'ammoniaque.

Il ne peut donc servir, ni pour une détermination de formule, ni pour une détermination de constantes physiques, ni pour la préparation de sels non purifiables par cristallisation.

II. — PROCÉDÉ JARRY

Jarry (1), au cours de son étude sur une combinaison de chlorure d'argent et de monométhylamine, ayant eu besoin d'un chlorhydrate de monométhylamine rigoureusement pur, ne put débarrasser complètement ce sel, préparé par le procédé Brochet et Cambier, de l'ammoniaque qu'il contenait, malgré des cristallisations répétées dans l'alcool absolu.

Il eut recours alors au mode opératoire suivant :

Le chlorhydrate impur est divisé en 2 portions ; la monométhylamine, dégagée de l'une par traitement à la chaux vive est liquéfiée sur l'autre. Après quelques heures de contact, la méthylamine a chassé le gaz ammoniac en se substituant à

(1) JARRY. C. R., t. CXXIV, p. 963 ; 1897.

lui. On laisse la température s'élever ; toutes les substances volatiles s'éliminent d'elles-mêmes et l'on obtient du chlorhydrate de monométhylamine rigoureusement exempt d'ammoniaque et fondant entre 225° et 226° .

J'ai répété ce procédé, dans le but d'apprécier s'il s'appliquait à des mélanges en proportions quelconques. J'ai opéré sur trois chlorhydrates de méthylamine impurs, contenant : le premier 40 % AzH^4Cl , le second 22,2 %, le troisième 2 %.

La méthylamine, dégagée lentement de la première portion du sel et desséchée dans deux tubes à potasse, était liquéfiée sur le sel à purifier contenu dans un petit ballon à long col, en verre résistant, plongé dans un mélange de glace et de sel marin.

Purification du sel n° 1 (40 % AzH^4Cl).

Poids de chlorhydrate à purifier : 30 gr.

— — — décomposé : 40 gr.

A la fin de l'opération, le produit contenu dans le ballon condensateur était formé d'une partie solide surmontée d'une légère couche de base liquéfiée. On l'a abandonné à lui-même jusqu'au lendemain, en le laissant plongé dans le mélange réfrigérant. Le produit, alors pris en masse et encore imprégné de méthylamine, fut divisé en deux portions : la première a été chauffée au bain-marie, jusqu'à dessiccation complète, la seconde abandonnée sous une cloche au-dessus d'un vase à acide sulfurique, jusqu'à parfaite dessiccation également. Après quoi on a dosé l'ammoniaque dans chacun des deux sels par le procédé à l'oxyde jaune de mercure.

Leur teneur en chlorhydrate d'ammoniaque était alors la suivante :

1 Sel chauffé au bain-marie. Trouvé : AzH^4Cl : 21,2 %

2 Sel séché sur l'acide sulfurique. — — 1,8 %

Purification du sel n° 2 (22,2 % AzH^4Cl)

Poids de chlorhydrate à purifier : 15 gr.
— — décomposé : 60 gr.

Même technique que précédemment. Le produit obtenu avait sensiblement le même aspect que le précédent ; la quantité de base liquéfiée était seulement plus abondante et du poids de 10 grammes environ. Après abandon jusqu'au lendemain, le produit, mi-solide, mi-liquide, fut rendu homogène par agitation et divisé en deux portions que l'on a traitées puis analysées de la même façon que précédemment :

1 Sel chauffé au bain-marie Trouvé : AzH^4Cl : — de 2 ‰
2 Sel séché sur l'acide sulfurique — — — de 2 ‰

Purification du sel n° 3 (2 % AzH^4Cl).

Poids de chlorhydrate à purifier : 5 gr.
— — décomposé : 45 gr.

A la fin de l'opération, le sel à purifier était totalement dissous dans la base liquéfiée dont le poids était de 8 à 9 grammes. La solution fut divisée en deux parties qui ont été traitées comme précédemment.

1 Sel chauffé au bain-marie Trouvé : AzH^4Cl : — de 2 ‰
2 Sel séché sur l'acide sulfurique — — — de 2 ‰

Nous ne nous dissimulons pas que nous avons opéré dans des conditions différentes de celles de M. Jarry qui, lui, purifiait des sels très peu chargés d'ammoniaque ; mais nous avons voulu voir s'il était possible, par ce procédé, de purifier des chlorhydrates sans passer par le traitement à l'alcool absolu toujours long et coûteux. Or, nos essais montrent que l'on peut arriver à une purification parfaite, même dans le cas où le chlorhydrate de méthylamine est très chargé en chlorhydrate d'ammoniaque.

Toutefois, ces réactions n'étant pas instantanées, deux conditions sont pour cela nécessaires :

1° La méthylamine doit être prise en excès par rapport à l'ammoniaque ;

2° Son contact avec le sel à purifier doit être suffisamment long.

Ces conditions réalisées et exagérées à dessein dans les essais n^{os} 2 et 3 montrent que la purification en ammoniaque est rapide et complète, lorsqu'on emploie de grandes quantités de méthylamine.

Quant à l'essai n^o 1, il fait ressortir la nécessité qu'il y a à assurer un contact suffisant de la méthylamine avec le sel impur. En effet, tandis qu'un départ rapide des bases n'a enlevé que 18,8 % de la quantité d'ammoniaque primitive, leur départ lent, au contraire, en a éliminé 38,2 %, soit plus du double.

Le seul reproche que l'on puisse faire au procédé Jarry serait d'être peu économique par suite des pertes de matière qu'il entraîne. Il a rendu de grands services pour obtenir du chlorhydrate de monométhylamine destiné à des déterminations d'ordre physique ou à la préparation de corps non purifiables par cristallisation.

On peut d'ailleurs, avec des précautions, réduire au minimum ces pertes de matière ; il suffira d'abord de déterminer exactement la teneur en ammoniaque du sel à purifier, puis de décomposer une quantité correspondante du sel d'amine, un peu supérieure cependant, de façon à assurer le déplacement intégral de l'ammoniaque du sel à purifier. Si le résultat n'était pas atteint du premier coup, on ferait au besoin une deuxième opération.

Essai d'extension du procédé Jarry

Me basant sur les données de Jarry, j'ai essayé d'étendre ce mode opératoire à la diméthylamine et à la triméthylamine,

c'est-à-dire en résumé de faire l'étude du déplacement, par ces bases, de l'ammoniaque dans le chlorhydrate.

I. — Diméthylamine

20 grammes de chlorhydrate de diméthylamine pur ont été décomposés par la soude et la base, après dessiccation, liquéfiée sur :

Chlorhydrate d'ammoniaque, pur et sec, pesé exactement : 1 gramme

Le poids de base liquéfiée était de 5 à 6 grammes.

Après un départ lent de celle-ci, on a dissous le contenu du ballon dans l'eau distillée et évaporé la solution ainsi obtenue dans un vase taré, au bain-marie. Après dessiccation complète dans le vide sec, le sel résiduel a été pesé :

Chlorhydrate de monométhylamine pour	{ Calculé	1 gr. 523
1 gr. AzH^4Cl :	{ Trouvé	1 gr. 520

L'essai du sel au *réactif critérium* (v. page 26) a été négatif. On peut donc considérer le déplacement de l'ammoniaque par la diméthylamine comme aussi complet et aussi parfait que par la monométhylamine et obtenir, par ce procédé, un chlorhydrate de diméthylamine rigoureusement pur.

II. — Triméthylamine

20 grammes de chlorhydrate de triméthylamine pur ont été décomposés comme ci-dessus. On a recueilli 6 grammes environ de base liquéfiée sur :

Chlorhydrate d'ammoniaque pur et sec, pesé exactement : 1 gr.

Après évaporation très lente de la base, le sel recueilli et séché a été pesé.

Le poids trouvé fut très inférieur au poids calculé.

Le *réactif critérium* donnait directement dans la solution du sel un précipité jaune-rougeâtre indiquant la présence de l'ammoniaque en quantité notable.

D'autres essais ne furent pas plus heureux et montrèrent clairement que la triméthylamine ne déplaçait pas ou ne déplaçait pas totalement l'ammoniaque dans ces conditions.

On peut se demander si, en solution aqueuse, la monométhylamine déplacera l'ammoniaque de sa combinaison avec l'acide chlorhydrique et s'il en sera de même pour la diméthylamine et pour la triméthylamine. Il est évident que la technique, évitant la liquéfaction pénible, deviendrait une opération très facile et réalisable dans la pratique courante.

C'est à la solution de ce problème que je me suis attaché dans ce qui suit.

Expériences en solution aqueuse

Pour ces essais, je me suis servi d'une solution titrée de chlorhydrate d'ammoniaque au 1/10 et de solutions concentrées, également titrées des trois méthylamines pures.

Le mode opératoire était le suivant :

Le chlorhydrate d'ammoniaque (sous forme de solution titrée) était placé dans un flacon bouchant à l'émeri. On y ajoutait une quantité de méthylamine en solution, égale à 6 fois environ la quantité théoriquement nécessaire pour déplacer l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque et laissait le tout en contact pendant vingt-quatre heures. La solution était alors évaporée à une douce chaleur dans un vase taré ; après dessiccation dans le vide sec, le résidu était pesé.

1^o Monométhylamine

Chlorhydrate d'ammoniaque mis en œuvre	1 gr.
Poids de chlorhydrate de monométhylamine	{ à obtenir 1 gr. 261
	{ trouvé 1 gr. 258

L'essai au *réactif critérium* a été négatif.

2° Diméthylamine

Chlorhydrate d'ammoniaque mis en œuvre	0 gr. 500
Poids de chlorhydrate de diméthylamine	{ à obtenir 0 gr. 7615
	{ trouvé 0 gr. 760

L'essai au *réactif critérium* a été négatif.

3° Triméthylamine

Chlorhydrate d'ammoniaque mis en œuvre	1 gr.
Poids de chlorhydrate de triméthylamine	{ à obtenir 1 gr. 785
	{ trouvé 1 gr. 472

Le poids du sel obtenu, très inférieur à la quantité théorique, montrait que la réaction avait été incomplète et l'analyse y a révélé la présence de 85,9 % de chlorhydrate d'ammoniaque.

En présence de la difficulté éprouvée pour déplacer l'ammoniaque dans le chlorhydrate d'ammoniaque par la triméthylamine, je me suis demandé si, en revanche, la réaction inverse ne pourrait être réalisée plus facilement.

J'ai fait des essais dans ce sens et obtenu, par action directe d'une solution d'ammoniaque pure à 22° Baumé sur du chlorhydrate de triméthylamine pur, un sel mixte formé de :

Chlorhydrate d'ammoniaque	42 %
Chlorhydrate de triméthylamine	58 %

Il semble donc s'établir, pendant la substitution de ces bases l'une à l'autre, un équilibre qui empêche la réaction d'être totale soit dans un sens, soit dans l'autre.

Quoi qu'il en soit, si nous résumons les résultats des expériences effectuées avec les bases dissoutes, nous voyons qu'ils sont en tous points comparables à ceux obtenus avec les

bases liquéfiées ; ils montrent d'une façon évidente que l'ammoniaque est entièrement déplacée de son chlorhydrate par la monométhylamine et la diméthylamine, soit qu'on opère avec les bases liquéfiées ou avec les bases en solution aqueuse concentrée, faits qui peuvent être utilisés au point de vue pratique. Quant à la triméthylamine, dans des conditions identiques, elle ne déplace pas l'ammoniaque ou ne la déplace que partiellement.

Cependant il n'est pas tout à fait impossible, en se plaçant dans des conditions spéciales, d'obtenir un déplacement de l'ammoniaque par cette base. Le fait s'est produit dans l'expérience suivante que je vais relater à titre de curiosité et bien qu'elle soit en opposition avec mes conclusions générales.

En voici le détail :

Chlorhydrate d'ammoniaque mis en œuvre	0 gr. 244
Poids de chlorhydrate de triméthylamine { à obtenir	0 gr. 435
trouvée	0 gr. 404

La triméthylamine, ajoutée en grand excès, fut, après un contact de vingt-quatre heures avec le chlorhydrate d'ammoniaque, abandonnée à une évaporation lente sous une cloche au-dessus d'un vase à acide sulfurique. La réaction se fit ainsi très lentement et il est évident qu'elle fut facilitée par la température basse et constante à laquelle elle s'effectua.

Le sel obtenu, très hygroscopique comme les sels de triméthylamine, donnait avec le réactif de Nessler un précipité, à peine jaunâtre, nettement cristallisé au microscope et soluble dans un excès d'eau. Il s'agissait évidemment d'un chlorhydrate de triméthylamine pur, dont la formation avait eu lieu, nous insistons sur ce point, dans des conditions tout à fait spéciales.

Nous plaçons ici sous les yeux du lecteur les données thermochimiques qui se rapportent à ce sujet :

HCl + Ammoniaque	développe	+ 12,5 calories
— + Monométhylamine	—	+ 13,05 —
— + Diméthylamine	—	+ 11,6 —
— + Triméthylamine	—	+ 8,9 —

Leur valeur n'est peut-être pas absolue, car, nous l'avons déjà dit et nous ne saurions trop le répéter, les amines pures ont été pendant longtemps introuvables. On voit cependant que les résultats trouvés pouvaient être prévus nettement pour la monométhylamine et pour la triméthylamine.

III. — PROCÉDÉ FRANÇOIS

M. François (1) a montré que l'oxyde jaune de mercure sec retient intégralement le gaz ammoniac en formant de l'oxyde ammonio-mercureux.

En effet, si l'on fait passer dans un long tube contenant cet oxyde de l'air chargé de gaz ammoniac, cet air, à la sortie, ne colore ni ne trouble du réactif de Nessler dans lequel on le fait barboter.

Les bases méthylées et éthylées ne se combinent pas à l'oxyde dans ces conditions.

L'oxyde jaune fixe également et complètement l'ammoniaque en liqueur aqueuse en présence de petites quantités d'alcali.

L'auteur a décrit une méthode de purification, par voie sèche ou par voie humide, basée sur ces données.

Voie sèche. — On fait passer lentement la méthylamine mélangée d'ammoniaque dans des tubes à potasse où elle se dessèche complètement puis dans une série de longs tubes de verre remplis d'oxyde jaune de mercure sec, où l'ammoniaque est entièrement absorbée. La méthylamine qui se dégage à la suite est recueillie dans des laveurs de Durand,

(1) MAURICE FRANÇOIS. C. R., t. CXLIV, p. 568, 1907.

garnis d'eau ou d'acide chlorhydrique, ou liquéfiée dans un tube refroidi.

Voie humide. — La méthode par voie humide est d'une application plus rapide et aussi rigoureuse.

Elle consiste à agiter, avec un excès d'oxyde jaune de mercure, pendant un temps suffisamment long, la solution d'amine mélangée d'ammoniaque, préalablement additionnée de soude et de carbonate de soude. La liqueur filtrée est exempte d'ammoniaque ; il ne reste plus qu'à la distiller pour en retirer l'amine.

J'ai personnellement utilisé cette méthode pour la purification de tous les sels d'amines, dont j'ai eu besoin au cours de ce travail ; elle m'a toujours donné la plus entière satisfaction et je ne crains pas d'en recommander l'emploi, lorsque l'on veut éliminer l'ammoniaque d'une façon radicale et prompte à la fois. Elle a en outre l'avantage de n'occasionner aucune perte des bases à purifier.

Il serait à souhaiter que sa pratique se généralisât dans les laboratoires qui livrent au commerce les sels d'amines prétendus purs.

CHAPITRE II

MÉTHODES DE SÉPARATION DES AMINES ENTRE ELLES

I. — MÉTHODE D'HOFMANN

Cette méthode, la plus ancienne et pendant longtemps la plus employée, est à la fois une méthode générale de production des amines méthylées et éthylées et une méthode de séparation de ces amines entre elles.

Elle consiste à faire agir l'ammoniaque sur les éthers méthyliques des alcools ou mieux sur les éthers à acides minéraux, généralement l'éther nitrique et l'éther sulfurique acide. La réaction complexe qui se forme engendre à l'état de sels correspondants : les méthylamines et même l'oxyde de tétraméthylammonium, mélangés en proportions très variables. Le produit contient en outre une quantité assez considérable d'ammoniaque qui n'a pas réagi.

On commence par distiller le mélange brut avec de l'alcali en excès : le sel d'ammonium quaternaire reste inattaqué dans ces conditions, les bases volatilisées sont condensées dans l'acide chlorhydrique. Après évaporation à siccité de la solution des chlorhydrates, on traite le résidu obtenu par l'alcool absolu bouillant qui doit dissoudre les chlorhydrates d'amines à l'exception du chlorhydrate d'ammoniaque. (L'étude critique de ce mode opératoire a été faite dans le chapitre précédent.)

Pour séparer ensuite les amines les unes des autres, on utilise les réactions différentes qu'elles fournissent à l'état anhydre avec l'éther oxalique : la monométhylamine donne la diméthylloxamide, corps cristallisé et très peu soluble, la diméthylamine fournit le diméthylloxamate d'éthyle, corps soluble dans l'eau, la triméthylamine reste inattaquée et peut être séparée à chaud du mélange.

Pour avoir la monométhylamine et la diméthylamine, on distille séparément leurs combinaisons en présence de la potasse.

Telle est, résumée aussi brièvement que possible, la méthode indiquée par Hofmann.

D'une pratique à la fois longue et très délicate, elle n'assure pas en outre une séparation rigoureuse des bases, ainsi que l'a montré O. Wallach (1), ce qui fait qu'elle est peu employée aujourd'hui ; on lui préfère les méthodes qui donnent les amines pures d'emblée.

II. — MÉTHODE DE DELÉPINE (2)

Cette méthode a pour but de séparer entre elles les méthylamines, préalablement débarrassées d'ammoniaque par évaporation du mélange brut à 145°, selon l'indication de Vincent (3).

Elle est fondée sur les réactions différentes que donnent ces bases avec l'aldéhyde formique.

La solution de leurs chlorhydrates est décomposée par la soude caustique et les gaz dégagés sont reçus dans le formol à 40 %.

(1) O. WALLACH, *B. Soc. ch.*, t. XXV, p. 79 ; 1876 et *D. ch. g.*, t. VIII, p. 760.

(2) M. DELÉPINE, *Thèse pharmacien* 1^{re} cl., 1896.

(3) C. VINCENT, *B. Soc. ch.*, t. XXVII, p. 148, 1877.

Le liquide obtenu contient de la triméthylamine libre qui n'a pas réagi, de la monométhylamine et de la diméthylamine, à l'état de combinaisons méthyléniques.

Après déshydratation du mélange sur la potasse, la triméthylamine est séparée par distillation en dessous de 30°. La monométhylamine a formé avec l'aldéhyde formique la triméthylhexahydrotriazine qui bout à 166°. La diméthylamine a donné une combinaison complexe, mélangée d'un peu d'eau et d'alcool méthylique, distillant à 67°5. La grande différence existant entre les degrés d'ébullition de ces deux composés permet de les séparer aisément. On isole les deux bases de leurs combinaisons, soit à l'état de picrates, par saturation au moyen de l'acide picrique, soit à l'état de chlorhydrates, en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool.

La méthode est à la fois d'une pratique aisée et d'un rendement économique.

Nous avons donné les deux méthodes précédentes afin d'être complet, mais nous ne saurions en tirer parti pour la raison principale qu'on ne peut faire les séparations que sur d'importantes quantités de matière et que nous voulons trouver un procédé purement analytique qui permette d'opérer sur une prise d'essai inférieure au gramme.

CHAPITRE III

MÉTHODES DE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE ET DES MÉTHYLAMINES ÉTUDE CRITIQUE

Les diverses méthodes que nous avons passées en revue dans les deux chapitres précédents ne visent que la séparation qualitative plus ou moins rigoureuse des bases entre elles; elles n'ont pas eu d'ailleurs d'autre but dans l'esprit de leurs auteurs.

Dans ce troisième chapitre, nous allons au contraire envisager les divers procédés qui ont été proposés pour la séparation quantitative de ces mêmes bases. Ils ont tous été l'objet, de la part de M. François ou de la nôtre, d'études spéciales et approfondies que nous relaterons à propos de chacun d'eux, ou auxquelles nous renverrons le lecteur selon les cas.

L'ordre adopté dans cette partie de notre travail sera le suivant :

1° *Dosage de l'ammoniaque en présence des amines :*

Méthodes Quantin, François.

2° *Dosage de la diméthylamine et de la triméthylamine :*

Méthodes de Bresler, Eisenberg, Weiss, Filippo de Filippi, Fleck.

3° *Dosage des quatre bases mélangées :*

Méthode de Bresler.

I. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE EN PRÉSENCE DES AMINES

Méthode Quantin (1)

Ce procédé, basé sur la non-existence de phosphates doubles de magnésie et de méthylamines, vise la séparation de l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Il consiste essentiellement à mettre le mélange de l'ammoniaque et des amines en contact avec un excès de phosphate de magnésie récemment précipité, ou, ce qui revient au même, avec un excès d'un mélange de phosphate de soude et de sulfate de magnésie. L'ammoniaque se précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans les méthylamines. Il suffit de le séparer par filtration. La liqueur contient les amines que l'on régénère par distillation.

Ce procédé a été critiqué par M. François (2) qui a démontré que la monométhylamine était susceptible non seulement de former, dans les mêmes conditions, un phosphate double magnésien insoluble, mais encore de déplacer l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien ; de telle sorte que cette base repasse en solution tandis que la monométhylamine est précipitée. Le résultat obtenu est donc opposé à celui que l'on recherche.

Par contre, en l'absence de la monométhylamine, le procédé est applicable aux mélanges d'ammoniaque, de diméthylamine et de triméthylamine. Sa précision est limitée cependant à l'insolubilité du phosphate ammoniaco-magnésien, insolubilité qui n'est pas absolue.

(1) QUANTIN. C. R., CXV, p. 561 et *Ann. chim. anal.*, 1905, p. 28.

(2) M. FRANÇOIS. C. R., *Ac. des Sciences*, t. CXLVI, p. 1284, 1908.

Méthode François (1)

Cette méthode est une application à la recherche et au dosage de l'ammoniaque dans la monométhylamine et les amines grasses très volatiles, de la méthode du même auteur pour la séparation qualitative de ces mêmes bases, au moyen de l'oxyde jaune de mercure par voie humide, méthode que nous avons examinée précédemment (V. page 44).

Elle a été en quelque sorte le pivot de la plupart de nos déterminations ; elle constitue en outre une partie très importante de la méthode de dosage que nous donnerons dans la troisième partie ; aussi croyons-nous indispensable d'en décrire tout au long la technique ; nous éviterons par là même de renvoyer le lecteur au travail original.

Le dosage se pratique soit sur les bases dissoutes, soit sur leurs chlorhydrates, dont on rend les bases libres par addition de soude, en n'opérant, dans ce dernier cas, que sur des liqueurs diluées.

« Une prise d'essai du chlorhydrate à analyser voisine de 0 gr. 500, mais non supérieure, est placée dans un tube léger bouchant à l'émeri (tube à filtres), séchée pendant cinq heures à 110° et pesée définitivement après refroidissement, le tube étant bouché au sortir de l'étuve. En s'aidant d'un entonnoir et d'une pissette, on fait passer cette prise d'essai dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes bouchant à l'émeri ; on ajoute 7 centimètres cubes d'une solution de soude à 30 % et 10 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude à 20 % de carbonate cristallisé ; on complète avec de l'eau jusqu'au trait et on ajoute 3 grammes d'oxyde jaune de mercure. Le bouchon étant bien assujetti, on enveloppe la fiole de papier noir et on l'agite sans discontinuer pendant une heure en la renversant sens dessus dessous. On laisse dé-

(1) M. FRANÇOIS. C. R., CXLIV, p. 857, 1907.

poser quelques minutes ; on prélève, au moyen d'une pipette, quelques centimètres cubes de liquide éclairci que l'on filtre ; on pratique, sans tenir compte de la soude libre ou carbonatée, la recherche de l'ammoniaque par le *réactif critérium* (V. page 26). On vérifie ainsi que la liqueur ne contient plus d'ammoniaque.

« On abandonne la fiole jaugée au repos pendant une heure environ. Au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes à deux traits dont le tube inférieur, très long, a été garni d'une petite couche de coton maintenue par un fil à coudre, on prélève 50 centimètres cubes de liqueur claire, les fait tomber dans le ballon d'un appareil de Schlöesing, contenant à l'avance 20 centimètres cubes environ d'acide sulfurique normal. On fait deux nouvelles prises de 50 centimètres cubes dans les mêmes conditions ; elles serviront pour des vérifications, s'il est besoin. La première prise d'essai distillée un peu plus tard dans l'appareil Schlöesing, après addition de soude, donnera la méthylamine que l'on recueillera dans l'acide sulfurique normal. Le titrage de l'acide sulfurique resté libre, au moyen de l'eau de baryte en présence de tournesol d'orcine, donnera la quantité de méthylamine contenue dans la prise d'essai. On la transformera par calcul en chlorhydrate et on multipliera par 5.

« Sans perdre de temps, on fait passer sur un petit filtre sans plis le liquide éclairci surmontant l'oxyde de mercure ; on lave celui-ci cinq ou six fois au moins par décantation au moyen d'eau contenant 20 centimètres cubes de soude à 30 % et 40 centimètres cubes de carbonate de soude à 40 % par litre. On fait passer le précipité sur le filtre : après égouttage, on fait tomber le filtre et son contenu dans le ballon d'un appareil de Schlöesing, on y ajoute de l'eau, puis 50 grammes d'iodure de potassium qui met toute l'ammoniaque en liberté. L'opération est, à partir de ce moment, ramenée à un dosage ordinaire d'ammoniaque par distillation et alcalimétrie. On transforme l'ammoniaque trouvée en chlorhydrate et la somme du chlorhydrate de méthylamine et du

chlorhydrate d'ammoniaque doit être égale à la prise d'essai. »

J'ai vérifié la valeur de cette méthode par de très nombreux dosages sur des mélanges en proportions connues d'amines et d'ammoniaque et la grande pratique que j'en ai acquise me permet d'affirmer son absolue exactitude.

II. — DOSAGE DE LA DIMÉTHYLAMINE ET DE LA TRIMÉTHYLAMINE

Méthode de Bresler (1)

Bresler se base, pour séparer la diméthylamine et la triméthylamine mélangées, sur l'insolubilité du chloroplatinate de diméthylamine et la solubilité du chloroplatinate de triméthylamine dans l'alcool. Le sel platinique de diméthylamine est recueilli et pesé, ou bien on y dose le platine, après réduction par le formiate de soude.

Pour trouver la triméthylamine, on distille une quantité déterminée de la liqueur primitive et on déduit de l'alcali total trouvé la diméthylamine déjà dosée.

Méthode d'Eisenberg (2)

Contrairement à Bresler, Eisenberg se fonde sur l'insolubilité du chloroplatinate de triméthylamine dans l'alcool absolu, pour séparer cette base dans un produit commercial. Il régénère la triméthylamine à l'état de chlorhydrate en précipitant le platine par l'hydrogène sulfuré.

(1) BRESLER. *D. dent. Zucker*, n^{os} 42 et 43, p. 1593 et 1627 ; 1900, et *Ann. Ch. Anal.* [6], p. 28 ; 1901.

(2) EISENBERG. *Dent. ch. ges.*, t. XIII, p. 1667 ; 1880 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 75.

Pour me faire une juste opinion sur la valeur de ces méthodes contradictoires, je résolus alors d'étudier la solubilité de chacun des deux chloroplatinates dans l'alcool à différents degrés.

Les sels platiniques des deux bases, employés à cette étude, ont été préparés en partant de chlorhydrates purs, puis soumis à une cristallisation dans l'alcool et enfin séchés dans le vide sec, à l'abri de la lumière.

Le dosage du chlore, du platine et de la base dans chacun d'eux confirma leur degré de pureté.

Solubilités des chloroplatinates. — Les solubilités ont été déterminées à la température fixe de 0° entretenue pendant vingt-quatre heures au moyen d'une glacière, après qu'on eût saturé de chloroplatinate l'alcool considéré, à la température du laboratoire (17°).

Les prises d'essai, effectuées en triple, au bout de ces vingt-quatre heures au moyen de pipettes préalablement refroidies à 0°, étaient mises dans des fioles d'Erlenmayer tarées et bouchées que l'on pesait aussitôt. Après évaporation du dissolvant, elles étaient pesées à nouveau. Par différence, on avait le poids de chloroplatinate dissous.

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau suivant :

A 0°, 100 parties en poids dissolvent :

	Alcool absolu	Alcool à 90°	Alcool à 80°	Alcool à 70°	Alcool à 60°
Chloroplatinate de diméthylamine	0,0048	0,110	0,325	0,558	0,996
Chloroplatinate de triméthylamine	0,0036	0,070	0,243	0,391	0,766

Pour compléter ces essais et voir si une température plus élevée changeait les conditions de solubilité, j'ai déterminé quelle était à la température du laboratoire (20°) la solubilité des sels platiniques de diméthylamine et de triméthylamine dans l'alcool à 80°, qui est généralement employé pour la précipitation des sels de platine et trouvé que :

à + 20° 100 p. en poids d'alcool à 80°

Dissolvant	{	0 gr. 700 chloroplatinate de diméthylamine
		0 gr. 491 — triméthylamine

Comme on le voit, qu'on opère à 0° ou à + 20°, les solubilités des deux chloroplatinates sont peu différentes et subissent, avec la dilution de l'alcool, des variations sensiblement proportionnelles.

On peut tirer de ces essais les conclusions suivantes :

1° Les deux chloroplatinates sont à peu près insolubles dans l'alcool absolu ;

2° Si le chloroplatinate de diméthylamine est relativement peu soluble dans les alcools de degré élevé, le chloroplatinate de triméthylamine l'est encore moins. On ne peut par conséquent recourir à l'emploi de ces composés pour séparer les deux bases l'une de l'autre.

D'ailleurs, en appliquant les méthodes précitées à des mélanges connus de bases très pures, je n'obtins pas de bons résultats.

Méthode de Weiss (1)

Weiss, dans un travail intitulé : *Sur l'obtention d'une triméthylamine pure en partant de mélanges commerciaux*, propose de séparer de la façon suivante la triméthylamine de la diméthylamine :

Il précipite leur solution chlorhydrique par l'iode ioduré,

(1) WEISS. *Liebig's Ann. der Chem.*, CCLXVII, p. 258.

traite la masse des cristaux obtenus par la lessive de soude froide qui ramène le periodure de diméthylamine à l'état d'iodure jaune et dissout le periodure de triméthylamine.

Celui-ci est additionné d'une solution d'acide sulfureux et la base est dégagée à chaud de la liqueur alcaline.

Au point de vue analytique, ce procédé n'est pas susceptible d'assurer une séparation rigoureuse des deux bases, en raison de la décomposition rapide de l'iodure jaune de diméthylamine, corps instable et mal défini.

Il m'a paru intéressant au contraire de déterminer exactement les caractères de chacun des deux periodures, ainsi que leurs degrés de solubilité, pour en tirer parti s'il y avait lieu dans la suite.

Étude des periodures de diméthylamine et de triméthylamine et de leur solubilité en particulier

Leur précipitation a été effectuée en ajoutant à une solution aqueuse neutre de leurs chlorhydrates un grand excès de réactif iodo-ioduré à 127 ‰ d'iode. On obtient ainsi, pour la diméthylamine, le periodure de formule $(\text{CH}^3)^2\text{AzH. HI. I}^3$, pour la triméthylamine, le periodure de formule : $(\text{CH}^3)^3\text{Az. HI. I}^4$.

Periodure de diméthylamine. — Ce corps, mal connu jusqu'ici et dont j'ai établi la formule, est un triiodure d'iodhydrate $(\text{CH}^3)^2\text{AzH. HI. I}^3$.

D'aspect huileux au-dessus de 15°, il cristallise, au-dessous de cette température, en tables hexagonales, noir-verdâtres, à reflets métalliques, dont l'angle du prisme est de 130°. J'ai fait des mesures d'angles sur un très grand nombre de cristaux et observé :

Que les cristaux normalement développés présentaient deux angles opposés de 130° et quatre angles de 115° (fig. 3), et les cristaux incomplets, en forme de prismes allongés

(fig. 4), deux angles, tantôt de 115° et 65° , tantôt de 130° et 50° (complémentaires). Les cristaux complets se forment généralement dans des solutions concentrées de chlorhydrate, les autres dans des solutions étendues.

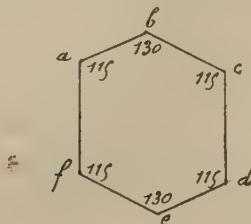


FIG. 3.

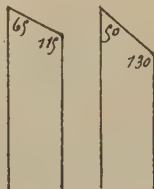


FIG. 4.

Très stables à l'air sec, ils fondent entre 83° et 85° .

Ils sont peu solubles dans les solutions iodo-iodurées, très solubles dans l'alcool, solubles dans les sulfites et hyposulfites alcalins. Ils perdent de l'iode par lavage à l'eau.

J'ai déterminé leur degré d'insolubilité à $+15^{\circ}$, en partant d'une solution à 15 ‰ de chlorhydrate, dont j'abaissai progressivement le titre. Il m'a fallu arriver à la dilution $2,5\text{ ‰}$ pour ne plus avoir de précipitation.

Pour fixer exactement le terme de cette insolubilité, j'ai poursuivi ces déterminations à 0° : j'ai dû alors atteindre la dilution 1 ‰ pour ne plus avoir de précipitation.

Quelques sels alcalins ou alcalino-terreux : les chlorures de sodium et de potassium, le sulfate de magnésie en particulier, augmentent cette insolubilité de telle façon que l'on obtient encore des précipités avec des solutions d'une teneur égale à 1 ‰ . Le chlorhydrate d'ammoniaque, au contraire, exerce une action redissolvante marquée sur le périodure de diméthylamine, au point de rendre non précipitables des solutions à 4 ‰ en chlorhydrate.

Périodure de triméthylamine. — C'est un tétraiodure d'iodhydrate : $(\text{CH}_3)_3\text{Az.HI.I}^4$. Il a été étudié surtout par M. Delépine (1) qui en a donné le point de fusion : 65° .

(1) DELÉPINE. *Thèse Pharmacien*, 1^{re} cl., 1896, p. 22.

Il se présente sous la forme de cristaux vert-bleuâtres à éclat métallique, affectant habituellement la forme de tables hexagonales dont l'angle du prisme est de 127° . J'ai effectué de nombreuses mesures d'angles sur ces cristaux et constaté :

Dans les tables hexagonales normalement formées, 2 angles opposés de 127° et 4 angles de 117° (fig. 5);

Dans les cristaux incomplets (fig. 6), la présence constante d'un angle de 127° ou de 117° et d'un angle complémentaire correspondant de 53° ou de 63° (1).

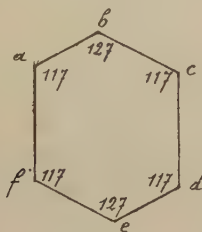


FIG. 5.

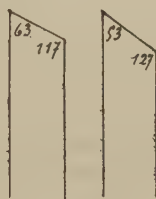


FIG. 6.

Cette dernière forme est celle que l'on obtient généralement dans les solutions étendues de chlorhydrate de triméthylamine.

Le periodure de triméthylamine est très peu soluble dans les solutions iodo-iodurées, très soluble dans l'alcool, les sulfites et hyposulfites alcalins. Il perd de l'iode par lavage à l'eau. Plus hygroscopique que le periodure de diméthylamine, il est très stable à l'air sec, en présence d'iode.

J'ai effectué sur ce corps la même série d'essais que précédemment et constaté, après les auteurs qui s'en sont occupés, que son insolubilité était très grande. A 0° j'ai pu obtenir directement dans une solution de chlorhydrate de triméthylamine au $1/50.000$ des cristaux très nets que j'ai caractérisés par leurs angles.

(1) On peut expliquer les formes des figures 4 et 6 en admettant que les angles aigus observés proviennent de ce que les faces ab et cd (fig. 3 et 5) diminuent jusqu'à devenir invisibles.

Cette insolubilité est rendue extrême par les chlorures de sodium et de potassium, le sulfate de magnésie et en particulier par le chlorhydrate d'ammoniaque à saturation, contrairement à ce qui a lieu pour la diméthylamine.

On peut, à l'aide de ces sels, provoquer la précipitation du periodure dans des solutions au $\frac{1}{100.000}$.

L'insolubilité du periodure de triméthylamine est donc extrêmement considérable ; celle du periodure de diméthylamine est encore très grande, bien qu'à un degré moindre, fait qui semble avoir passé inaperçu jusqu'ici. Ces propriétés ne paraissent donc pas pouvoir être utilisées pour la séparation des deux bases mélangées en quantité massive, mais nous verrons plus loin le parti que l'on peut tirer, au point de vue analytique, de la grande insolubilité du periodure de triméthylamine.

Méthode de Filippo de Filippi (1)

Filippo de Filippi a donné, pour le dosage de la triméthylamine dans les urines et les matières fécales, un procédé basé sur le principe suivant :

Si, à une solution des chlorhydrates d'ammoniaque et d'amines primaire, secondaire et tertiaire, on ajoute de l'hypobromite de soude en excès, celui-ci les détruit toutes, avec dégagement d'azote, à l'exception de l'amine tertiaire.

Cependant l'auteur a constaté, dans ces conditions, une attaque de la triméthylamine, mais toute différente, car on n'observe aucun dégagement gazeux par action de l'hypobromite sur elle. Il évite cette attaque en détruisant l'hypobromite de soude en excès par l'acide chlorhydrique, aussitôt

(1) FILIPPO DE FILIPPI. *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für phys. Ch.* [49], p. 433, 1906,

que l'effervescence produite par sa réaction sur les autres bases a cessé.

Pour supprimer toute perte, on opère dans un appareil en verre, clos, à jointures rodées à l'émeri, construit selon les indications de l'auteur.

J'ai fait l'essai de ce procédé, en suivant scrupuleusement la technique indiquée, mais je dois dire qu'en aucun cas il ne m'a donné de bons résultats.

Les exemples suivants le prouveront :

1^{re} *Essai*

Chlorhydrate de triméthylamine	mis en œuvre	0 gr. 1275
	retrouvé	0 gr. 112
Différence en moins. . . .		0 gr. 0155

2^e *Essai*

	Mis en œuvre	Retrouvé	Différence
Chlorhydrate de triméthylamine	0 gr. 1275	0 gr. 0974	0 gr. 0301—
— d'ammoniaque	0 gr. 100	0	»

3^e *Essai*

	Mis en œuvre	Retrouvé	Différence
Chlorhydrate de triméthylamine	0 gr. 1275	0 gr. 1695	0 gr. 0420+
— de monométhylamine	0 gr. 0936	»	»

Dans ce dernier essai, j'ai constaté par le Nessler la présence d'ammoniaque, alors que dans le premier essai tout le chlorhydrate d'ammoniaque mis en œuvre avait disparu.

A vrai dire, la réaction qui se forme doit être assez complexe et l'action de l'hypobromite sur les amines beaucoup plus profonde que ne le dit M. Filippo de Filippi. L'auteur prétend s'être assuré que le brome libre ne réagissait pas sur la triméthylamine par ce fait, qu'ayant laissé en contact vingt-quatre heures 20 centimètres cubes d'eau de brome avec une dose connue de chlorhydrate de triméthylamine dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, il avait retrouvé, au bout de ce temps, la totalité de la base. Nous eussions préféré qu'il

nous donnât le résultat d'essais effectués, non pas avec 20 centimètres cubes d'eau de brome, qui contiennent environ 0 gr. 10 de brome libre, mais avec les 4 gr. 500 de brome contenus dans les 30 centimètres cubes d'hypobromite nécessaires à l'essai, brome qui est mis en liberté par l'acide chlorhydrique ajouté ensuite et qu'il faut éliminer à chaud. Il est à présumer que les résultats auraient été tout différents.

Ce procédé a en outre l'inconvénient de détruire l'ammoniacal ainsi que les bases primaire et secondaire. Enfin il nécessite un appareil spécial assez coûteux et fragile.

L'auteur a employé sa méthode à la recherche et au dosage, dans l'urine et les matières fécales, de la triméthylamine qu'il considère comme un produit normal d'excrétion.

Ces faits demandent confirmation.

Méthode de Fleck (1)

Elle est basée sur l'emploi de l'alcool absolu. Le mélange des chlorures est épuisé au moyen de ce dissolvant bouillant, qui doit dissoudre les sels d'amine à l'exclusion du sel d'ammonium. Après distillation de l'alcool, le résidu est traité par la soude ; les bases dégagées sont condensées dans l'eau et neutralisées par l'acide sulfurique. On évapore à siccité ; on reprend le résidu par l'alcool absolu froid en grand excès dans lequel le sulfate de triméthylamine seul doit se dissoudre.

Nous avons vu (II^e Partie. Chap. I) ce que l'on pouvait attendre de l'emploi de l'alcool absolu en pareil cas. Si l'on songe en outre que ce dissolvant n'est jamais complètement exempt d'eau, on se rendra compte facilement des causes d'erreur qu'il peut apporter quand on l'utilise pour une séparation quantitative.

(1) H. FLECK. *Journ. of Am. Chem. Soc.*, 1896, p. 670 et *Ann. ch. anal.* [2], 1897, p. 59.

III. — DOSAGE DES QUATRE BASES MÉLANGÉES

Méthode de Bresler (1)

C'est, à notre connaissance, la seule méthode complète qui ait été indiquée.

D'après cet auteur, en épuisant un mélange sec des chlorhydrates des quatre bases (ammoniaque, monométhylamine, diméthylamine et triméthylamine), par le chloroforme, on les sépare en deux groupes : d'une part les chlorhydrates insolubles d'ammoniaque et de monométhylamine, d'autre part les chlorhydrates solubles de diméthylamine et de triméthylamine.

J'ai vérifié la rigoureuse exactitude de ces faits en traitant par le chloroforme des sels purs et bien desséchés de chacune des bases. Ceux-ci, introduits rapidement dans un petit extracteur de Soxhlet, étaient soumis à l'action de ce dissolvant chaud pendant une heure.

Les chlorhydrates d'ammoniaque et de monométhylamine sont en effet complètement insolubles dans le chloroforme, à condition que celui-ci soit exempt de toute trace d'eau et d'alcool (2).

Les chlorhydrates de diméthylamine et de triméthylamine s'y dissolvent totalement et avec facilité.

Le fait est encore exact lorsqu'on opère sur des mélanges en proportions connues des chlorhydrates purs.

Voici d'ailleurs quelques-uns des essais effectués :

(1) BRESLER. *D. deut. Zucker*, 1900, n^{os} 42 et 43, p. 1593 et 1627, et *Ann. ch. anal.* [6], 1901, p. 28 et 29.

(2) Pour priver le chloroforme d'eau et d'alcool, on l'agite par deux fois avec de l'acide sulfurique pur. On le décante, on l'agite ensuite avec du carbonate de potasse sec ; enfin on le distille.

	Quantités	
	Mises en œuvre	Trouvées
Chlorhydrate d'ammoniaque	0 gr. 478	0 gr. 480
— de diméthylamine	0 gr. 175	0 gr. 175
Chlorhydrate d'ammoniaque	0 gr. 178	0 gr. 180
— de diméthylamine	0 gr. 318	0 gr. 315
Chlorhydrate d'ammoniaque	0 gr. 306	0 gr. 302
— de triméthylamine	0 gr. 345	0 gr. 349

Pour doser, dans la partie insoluble, l'ammoniaque et la monométhylamine, Bresler transforme, après évaporation du dissolvant, leurs chlorhydrates en sulfates qu'il traite par l'alcool absolu chaud, jusqu'à ce que celui-ci ne laisse plus de résidu par évaporation : le sulfate de monométhylamine doit s'y dissoudre, le sulfate d'ammoniaque rester insoluble.

J'ai répété sur ces deux sels, avec l'alcool absolu, des essais analogues à ceux que j'ai rapportés plus haut et constaté que l'insolubilité du sulfate d'ammoniaque dans l'alcool bouillant était en effet absolue, mais que la solubilité du sulfate de monométhylamine dans ce même solvant, nulle à froid, était très faible à chaud et rendait extrêmement pénible cette dernière opération.

Disons d'ailleurs que Duvillier et Buisine (1), au contraire de Bresler, ont utilisé l'insolubilité du sulfate de monométhylamine dans l'alcool absolu pour séparer cette base d'autres bases dont les sulfates y étaient solubles.

Le procédé, tel que l'a indiqué Bresler, comporte enfin le dosage de la diméthylamine et de la triméthylamine par leurs

(1) E. DUVILLIER et A. BUISINE. C. R., t. LXXXIX, p. 710, 1879.

chloroplatinates, dosage que nous avons étudié et critiqué précédemment (V. page 52).

Ajoutons en terminant que cette méthode a l'inconvénient d'être fort longue et délicate ; si les résultats qu'elle fournit étaient à l'abri de tout reproche, il n'y aurait pas lieu de le regretter, malheureusement il n'en est pas ainsi, comme nous l'avons vu au cours de son étude détaillée.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE DES TROIS MÉTHYLAMINES ET DE L'AMMONIAQUE MÉLANGÉES

Les critiques que nous venons de faire des procédés purement analytiques employés jusqu'ici pour doser sur de faibles quantités de matière, l'ammoniaque et les amines méthylées, mélangées, établissent l'imperfection de tous ces procédés. Nous disons imperfection et non point non-valeur, parce que plusieurs d'entre eux comportent des avantages dont nous allons tirer parti dans la suite.

Nous utiliserons d'abord le procédé de séparation en deux groupes, par action du chloroforme sur les chlorhydrates, procédé qui, pratiqué avec soin, est, comme nous l'avons vu, d'une exactitude rigoureuse.

Pour le dosage de l'ammoniaque et de la monométhylamine dans la partie insoluble, nous emploierons le procédé de M. François à l'oxyde jaune de mercure (V. page 50).

Enfin, pour doser dans la partie soluble la diméthylamine et la triméthylamine, nous aurons recours à un procédé nouveau, basé sur les propriétés des periodures.

J'ai montré dans un chapitre précédent (V. page 55) com-

bien était grande l'insolubilité des periodures de ces amines et en particulier du periodure de triméthylamine.

En effet, tandis que le periodure de diméthylamine cesse de précipiter à 0°, par l'iode ioduré, à partir de la dilution 1 ‰, le periodure de triméthylamine, au contraire, précipite encore en solution au $\frac{1}{50.000}$ et même moins. J'ai donc pensé

que l'on pourrait, en se tenant dans ces limites, opérer la séparation analytique de ces bases.

L'expérience a confirmé cette opinion :

J'ai vérifié que la triméthylamine en solution chlorhydrique très étendue ($\frac{1}{50.000}$) était totalement précipitée et pouvait être régénérée par distillation, puis dosée alcalimétriquement.

J'ai vérifié d'autre part que la diméthylamine ne précipitait pas pour la dilution indiquée plus haut.

Étant donnés ces faits, on comprend dès lors qu'il soit possible de séparer quantitativement les deux bases et de régénérer des eaux-mères la diméthylamine que l'on dosera par distillation et alcalimétrie. Il suffira pour cela d'opérer sur des solutions de chlorhydrate d'une teneur égale ou inférieure à 0,5 ‰, refroidies à 0°, d'y ajouter, dans des proportions que nous fixerons plus loin, le réactif iodo-ioduré, refroidi lui-même à 0° et enfin de laisser en contact une heure à 0°.

J'ai contrôlé ces faits par une série de dosages sur des mélanges connus de chlorhydrates de diméthylamine et de triméthylamine. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants ; les erreurs observées ne dépassent pas 1 ‰, sauf dans les cas extrêmes où l'on cherche à doser 1 partie de l'une des bases en présence de 100 de l'autre.

	Quantités	
	Mises en œuvre	Trouvées
Chlorhydrate de diméthylamine.	0 gr. 060	0 gr. 0605
— de triméthylamine.	0 gr. 0425	0 gr. 0425
Chlorhydrate de diméthylamine.	0 gr. 050	0 gr. 0501
— de triméthylamine.	0 gr. 026	0 gr. 0265
Chlorhydrate de diméthylamine.	0 gr. 0138	0 gr. 014
— de triméthylamine.	0 gr. 0661	0 gr. 066
Chlorhydrate de diméthylamine.	0 gr. 0045	0 gr. 0053
— de triméthylamine.	0 gr. 1264	0 gr. 1231
Chlorhydrate de diméthylamine.	0 gr. 124	0 gr. 1253
— de triméthylamine.	0 gr. 00316	0 gr. 00315

Remarque. — Il est indispensable, pour avoir de bons résultats, d'opérer sur les chlorhydrates des bases et non sur leurs sulfates, les conditions de précipitation du periodure se trouvant changées dans ce dernier cas.

Nous allons résumer maintenant la marche générale à suivre pour le dosage des trois amines et de l'ammoniaque, mélangées en proportions moyennes, par la méthode que nous proposons.

Mode opératoire. — Nous supposerons les quatre bases amenées à l'état de chlorhydrates.

Ceux-ci (1 à 2 gr. au plus), desséchés à 110° dans un tube bouchant à l'émeri, sont pesés exactement. On les dissout alors dans une petite quantité d'eau, acidulée par l'acide chlorhydrique et l'on mélange intimement cette solution, à l'aide d'une spatule de verre ou d'os, avec 20 grammes au moins de sable quartzeux. On obtient ainsi une sorte de fin granulé, qui se prête très bien à une dessiccation rapide et

parfaite dans le vide sec. Une fois celle-ci achevée, le mélange est introduit rapidement dans une petite allonge en verre, bien sèche, dont la douille est garnie d'un tampon de coton de verre (1) et lixivié avec du chloroforme chaud, jusqu'à ce qu'on n'observe plus aucun résidu par évaporation de quelques gouttes du dissolvant.

Le soluté chloroformique est évaporé à siccité et le résidu salin étant pesé, on le dissout dans 2000 fois son poids d'eau. On prélève 200 à 300 centimètres cubes au plus de cette solution que l'on refroidit à 0° et on y ajoute, par 100 centimètres cubes, une quantité minima de 30 centimètres cubes d'un réactif iodo-ioduré, refroidi également à 0° et ainsi composé :

Iode.	127 gr.
Iodure de potassium	150 gr.
Eau distillée	q. s. pour 1000 cm ³ .

Après une heure de contact à 0°, les cristaux de periodure de triméthylamine sont séparés à la trompe dans un entonnoir en verre dont la douille est garnie d'un tampon de coton de verre fortement tassé; on les essore et on les lave avec 4 à 5 centimètres cubes d'un mélange froid de 1 partie de réactif iodo-ioduré pour 3 parties d'eau. On les dissout au moyen d'une solution de sulfite de soude neutre et on distille avec de la soude en excès dans un appareil de Schlœsing. Par un titrage alcalimétrique, en présence de tournesol d'orcine, on obtient la triméthylamine.

Les eaux-mères de ces cristaux, traitées par le sulfite de soude puis distillées en présence de soude, donneront la diméthylamine.

Le résidu insoluble dans le chloroforme est privé de ce dissolvant par dessiccation à l'étuve, puis lixivié à l'eau chaude

(1) Lorsqu'on opère dans une atmosphère humide, il est préférable de reporter quelques heures dans le vide sec l'allonge et son contenu avant de procéder à la lixiviation.

jusqu'à ce que l'on n'observe plus aucune réaction avec le réactif de Nessler ou avec le nitrate d'argent dans les eaux de lavage.

Sur la solution ainsi obtenue on opère la séparation de l'ammoniaque et de la monométhylamine par la méthode François à l'oxyde jaune de mercure (V. page 51).

Remarque. — Lorsque la triméthylamine est en grand excès par rapport à la diméthylamine, nous conseillons d'essorer les cristaux de periodure de triméthylamine, sans les laver, car la dissolution de la moindre trace de ces derniers vient fausser le dosage de la diméthylamine contenue dans les eaux-mères.

Voici deux exemples de dosages complets, effectués avec notre méthode :

Premier mélange (*Doses moyennes*)

	Quantités	
	Mises en œuvre	Trouvées
Chlorhydrate d'ammoniaque. . .	0 gr. 214	0 gr. 216
— de monométhylamine. . .	0 gr. 187	0 gr. 185
— de diméthylamine. . .	0 gr. 200	0 gr. 204
— de triméthylamine. . .	0 gr. 255	0 gr. 253
Totaux.	0 gr. 856	0 gr. 858

Deuxième mélange (*Doses faibles*)

	Quantités	
	Mises en œuvre	Trouvées
Chlorhydrate d'ammoniaque . . .	0 gr. 0225	0 gr. 0223
— de monométhylamine. .	0 gr. 0468	0 gr. 0472
— de diméthylamine. .	0 gr. 0248	0 gr. 0235
— de triméthylamine. .	0 gr. 0158	0 gr. 0149
Totaux.	0 gr. 1099	0 gr. 1079

Comme on le voit, les écarts entre les quantités mises en œuvre et les quantités retrouvées sont peu sensibles dans les deux cas. Ils prouvent que l'on peut, à l'aide de cette méthode, doser avec précision les trois méthylamines et l'ammoniaque, mélangées en proportions moyennes, même lorsqu'on ne dispose que de quantités minimales de matière première.

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA MÉTHODE AU CAS D'UNE TRÈS GRANDE QUANTITÉ D'AMMONIAQUE

Le procédé de dosage que nous venons d'indiquer ne s'appliquera à tous les cas indistinctement que s'il devient susceptible de se prêter à la recherche et au dosage de quelques centigrammes d'amines répartis dans une quantité d'ammoniaque de l'ordre du kilogramme, cas qui peut se présenter pour l'étude des liquides ammoniacaux industriels.

Il nous a donc fallu chercher une méthode permettant de rassembler sous un faible volume de liquide toutes les amines, en éliminant la plus grande partie de l'ammoniaque.

Dans nos essais d'extension du procédé Jarry (V. page 38) nous employions des quantités de méthylamines supérieures à la quantité d'ammoniaque existant dans le mélange ; nous avons cherché à modifier le problème et à opérer le déplacement de l'ammoniaque en grand excès par de petites quantités d'amines.

Dans les expériences qui vont suivre, nous avons fait réagir, en solution aqueuse, des poids connus des amines libres sur des poids également connus de chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans une grande quantité de solution ammoniacale concentrée. En réalité le chlorhydrate d'ammoniaque fut formé, au moment de l'opération, par addition à

la solution ammoniacale d'une quantité connue d'acide chlorhydrique titré.

Pour me mettre à l'abri de toute cause d'erreur, j'ai préparé d'abord une solution ammoniacale pure de $D = 0,920$ (22° Baumé), privée de toute base méthylée ou pyridique de la façon suivante :

Deux litres d'ammoniaque pure du commerce sont additionnés de 20 grammes de permanganate de potasse et de 100 grammes de lessive de soude et distillés au bout de vingt-quatre heures dans une série de flacons de Woulf, contenant de l'eau distillée. La solution obtenue est amenée ensuite à la densité 0,920.

D'autre part, j'ai fait des solutions titrées de chacune des amines pures, suffisamment diluées, pour qu'elles ne perdent pas sensiblement au cours de leur manipulation.

1° Monométhylamine

A 200 grammes de solution ammoniacale ($D = 0,920$) on a ajouté :

Monométhylamine	0 gr. 166	
HCl N	10 cm ³	(2 fois environ la quantité nécessaire pour saturer l'amine)

Après contact de quarante-huit heures, la solution a été distillée pour enlever tout l'alcali libre et finalement évaporée à siccité au bain-marie.

Si la réaction avait marché selon les prévisions, le sel résiduel devait être formé de la totalité du chlorhydrate d'amine, mélangé à du chlorhydrate d'ammoniaque.

Or, à l'analyse, on ne retrouva que 0 gr. 027 de monométhylamine. Il y a donc un déplacement mais il n'est pas total.

Un second essai effectué avec les mêmes doses de base et d'acide fut laissé en contact huit jours, puis divisé en deux portions qui furent débarrassées d'ammoniaque :

La première à chaud comme précédemment;

La deuxième à froid, par un brassage énergique au moyen d'un courant d'air et enfin séjour dans le vide sec.

Quantités d'amine récupérées :

1° Partie traitée à chaud.	16 %
2° — — — à froid	68 %

Un certain nombre d'essais furent effectués ensuite, dans lesquels on fit varier les doses de base et d'acide, la durée du contact et le mode d'élimination des bases libres.

Ils démontrèrent :

1° Que le temps était un facteur sans importance ;

2° Que pour une quantité d'acide égale à deux fois environ a quantité nécessaire pour neutraliser l'amine mise en jeu, on retenait :

A chaud.	16 à 17 % de monométhylamine
A froid	65 à 68 % —

3° Que pour une quantité d'acide huit fois supérieure à la quantité nécessaire, on récupérerait, en opérant à froid, 80 % de l'amine.

En dehors de toute considération théorique, qui ne rentrerait pas dans le cadre de ce travail, il est manifeste qu'il s'établit, dans ces réactions, un équilibre dont nous pouvons tirer parti. Nous apercevons déjà que pour atteindre notre but, il conviendra de faire les opérations à froid. En plus, il apparaît que si dans une seule opération, par suite du partage, nous arrivons à fixer 80 % de la monométhylamine, en répétant sur les bases restées libres une deuxième opération qui fixera encore 80 % de la méthylamine, puis une troisième, nous parviendrons à fixer, à l'état de chlorhydrate, la presque totalité de cette base.

Pour cela, j'eus recours au mode opératoire suivant : 3 flacons laveurs de Durand d'une contenance de 400 centimètres cubes furent réunis entre eux. On introduisit dans le

premier la solution ammoniacale concentrée, additionnée d'une quantité connue de monométhylamine, puis six fois la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer cette dernière base, dans les deuxième et troisième flacons, de l'eau distillée en quantité suffisante, additionnée de la même dose d'acide chlorhydrique. Puis, on fit passer dans tout l'appareil un violent courant d'air envoyé par une soufflerie.

Après disparition de toute alcalinité, le contenu de chaque flacon fut analysé séparément.

Doses d'amines retrouvées :

1 ^{er} flacon.	74.7 %
2 ^e —	16.9 %
3 ^e —	4.2 %
Total	<u>95.8 %</u>

Le résultat était cette fois suffisamment approché pour permettre de considérer le but comme atteint en principe.

L'expérience suivante est venue le confirmer :

Les doses d'acide et le mode opératoire restant les mêmes que précédemment, on a opéré en présence de 100 centimètres cubes d'ammoniaque pure diluée de son volume d'eau. De plus, pour éviter toute espèce de perte, on a ajouté, à la suite des autres, un quatrième flacon de Durand, garni également de 6 fois la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la neutralisation de l'amine mise en œuvre.

Après évaporation, par un courant d'air, de l'ammoniaque restée libre, le contenu des quatre flacons a été réuni et analysé :

Monométhylamine mise en œuvre . .	0 gr. 132
— retrouvée . .	0 gr. 1315

On voit donc que l'on peut arriver à retrouver avec une très grande précision une quantité d'amine relativement faible par rapport au volume d'ammoniaque considéré.

2° Diméthylamine

Les mêmes essais ont été répétés sur la diméthylamine, avec un mode opératoire identique. Ainsi que le faisaient prévoir les études relatées dans le chapitre 1^{er} de la deuxième partie et les notions thermochimiques, leurs résultats ont été semblables.

Nous ne nous étendrons donc pas davantage sur ce point, nous contentant de citer deux des expériences effectuées :

Mis en œuvre		Retrouvé
Ammoniaque. . . .	100 cm ³	»
Diméthylamine . . .	0 gr. 155	0 gr. 160
Ammoniaque. . . .	150 cm ³	»
Diméthylamine . . .	0 gr. 1855	0 gr. 1846

Il s'ensuit que la diméthylamine peut être isolée et dosée dans une grande masse d'ammoniaque de la même façon et avec la même précision que la monométhylamine.

3° Triméthylamine

Les doses d'acide et le mode opératoire restant toujours les mêmes, on a ajouté à 150 centimètres cubes d'ammoniaque pure à 22° Baumé : 0 gr. 168 de triméthylamine.

Après élimination de toute la base libre, le chlorhydrate neutre resté en solution a été analysé. Il ne contenait pas trace de triméthylamine et était entièrement formé de chlorhydrate d'ammoniaque.

Cette expérience est en concordance absolue avec celles qui ont été faites antérieurement, soit avec les bases libres, soit avec les bases dissoutes. Elle démontre de la façon la plus évidente que la triméthylamine est incapable de déplacer l'ammoniaque de son chlorhydrate, sauf toutefois dans les

conditions que nous avons rapportées précédemment (p. 42), c'est-à-dire lorsqu'elle est employée à dose massive et en très grand excès, par rapport à la quantité d'ammoniaque qu'il s'agit de déplacer.

Il restait à instituer maintenant la méthode permettant de résoudre le problème que nous nous étions posé en commençant cette étude, à savoir la séparation et le dosage des trois méthylamines mélangées à de grandes masses d'ammoniaque.

Pour la monométhylamine et la diméthylamine, le cas était simple : l'acide chlorhydrique employé en quantité suffisante devait les retenir. Quant à la triméthylamine, il fallait se résigner à la doser séparément dans l'ammoniaque qui passe outre les flacons retenant la monométhylamine et la diméthylamine et cela au moyen de l'iode, d'où la nécessité de récupérer la totalité de l'ammoniaque.

A cet effet, j'ai disposé, à la suite des 4 flacons laveurs de Durand, 2 autres flacons d'une contenance de 500 centimètres cubes, renfermant le premier de l'acide chlorhydrique au 1/2, le deuxième de l'acide chlorhydrique au 1/3, pris en excès.

L'essai a porté sur 250 centimètres cubes d'ammoniaque pure à 22° Baumé correspondant à : AzH³ : 50 grammes,

Additionnés de	{	Monométhylamine. . .	0 gr. 0955
		Diméthylamine. . . .	0 gr. 0615
		Triméthylamine . . .	0 gr. 0880

Le contenu des quatre premiers flacons, ayant cessé d'être alcalin, a été réuni, puis la monométhylamine et la diméthylamine, mélangées à du chlorhydrate d'ammoniaque en excès, y ont été dosées par la méthode adoptée et décrite page 67.

Trouvé {	Monométhylamine. . .	0 gr. 0938
	Diméthylamine. . . .	0 gr. 0599

D'autre part, le contenu des flacons à acide chlorhydrique 5 et 6 a été réuni et évaporé jusqu'à réduction au volume de 500 centimètres cubes environ. Sur cette solution, refroidie jusqu'à 0°, de façon à en séparer une partie du chlorhydrate d'ammoniaque, on a fait le dosage de la triméthylamine par son periodure.

Trouvé : Triméthylamine : 0,0855

Les résultats obtenus dans cet essai peuvent être considérés comme satisfaisants, étant donné qu'on opérait en présence d'un grand excès d'ammoniaque (plus de 200 fois le poids d'amines totales), dont la récupération intégrale offrait quelque difficulté.

Nous allons résumer maintenant le mode opératoire que nous proposons pour l'isolement et le dosage des méthylamines mélangées à une grande masse d'ammoniaque.

Méthode adoptée. — On utilisera une série de quatre laveurs de Durand ou encore de quatre flacons de Woulf, munis de bons bouchons. Le premier, plus grand que les autres et d'un volume de 600 à 800 centimètres cubes, reçoit le mélange ammoniacal et une quantité d'acide chlorhydrique égale à 6 fois la quantité nécessaire pour neutraliser les bases que l'on suppose exister dans le liquide soumis à l'essai. Chacun des trois autres flacons est garni d'une quantité d'acide chlorhydrique semblable, additionnée d'assez d'eau pour faire un volume de 50 à 100 centimètres cubes. A la suite de ces flacons viennent deux autres flacons de 1 litre environ, contenant de l'acide chlorhydrique au 1/2 et au 1/3, et enfin une éprouvette à dessécher les gaz, garnie de billes de verre, mouillées avec de l'acide chlorhydrique dilué, le tout étant destiné à retenir l'ammoniaque et la triméthylamine.

A l'aide d'une trompe ou d'une soufflerie, on détermine dans tout le système un passage d'air rapide qui brasse énergiquement les liquides. Toutefois au début de l'opération, celui-ci doit être modéré, de façon à éviter la formation de

trop abondantes fumées de chlorhydrate d'ammoniaque et leur dégagement hors de l'appareil.

Quand les liquides contenus dans les quatre premiers flacons sont neutres (ce dont on s'assure au moyen d'une ou deux gouttes de tournesol d'orcine), on les réunit, on rince les flacons avec un peu d'eau distillée que l'on ajoute au premier liquide. On a ainsi à l'état de chlorhydrates en solution aqueuse toute la monométhylamine et la diméthylamine avec du chlorhydrate d'ammoniaque. On évapore la solution au bain-marie, jusqu'à réduction à quelques centimètres cubes, on mêle intimement avec du sable quartzeux (20 gr.) et on traite le mélange desséché, comme il a été dit page 67 (1). On obtient donc ainsi la *monométhylamine* et la *diméthylamine*.

D'autre part, sur le contenu des 5^e et 6^e flacons et l'eau de lavage des billes de verre, réduits à 400 ou 500 centimètres cubes et privés par séjour dans la glace du chlorhydrate d'ammoniaque en excès, on dose la *triméthylamine* par son périodure, selon la méthode donnée page 68.

Le temps nécessaire à l'élimination complète de l'ammoniaque dans les 4 premiers flacons et à sa transformation en chlorhydrate d'ammoniaque est variable, suivant la rapidité du courant d'air et la température.

Dans l'essai que nous venons de citer, il a fallu huit jours à raison de dix heures par jour (opération faite en hiver) pour que la neutralité soit atteinte dans les 4 premiers flacons, mais il convient de noter que nous avons opéré à dessein sur une dose exagérée d'ammoniaque concentrée et que dans la pratique ce cas ne se présentera pour ainsi dire jamais.

(1) Pour le dosage de la monométhylamine, dans le cas présent, deux traitements à l'oxyde jaune de mercure sont préférables, car par suite de la dose d'acide chlorhydrique employé, le chlorhydrate d'ammoniaque se trouve en proportion assez élevée par rapport aux amines. On peut du reste fractionner la prise d'essai pour le dosage.

La longueur de temps est sans doute un inconvénient de la méthode, mais c'est à notre avis le seul, car, pour le reste, elle est fort peu pénible et une fois l'opération mise en train, il n'est besoin que de quelques minutes de surveillance dans la journée pour en assurer la bonne marche.

CHAPITRE III

APPLICATION PRATIQUE DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DE LA DIMÉTHYLAMINE ET DE LA TRIMÉTHYLAMINE PAR LEURS PERIODURES

La méthode de dosage de la diméthylamine et de la triméthylamine par leurs periodures permettra de pratiquer un essai très sérieux des sels de ces bases.

J'ai appliqué ce procédé à l'examen d'un certain nombre d'échantillons fournis par le commerce ou préparés par moi-même. J'y ai joint la détermination de l'ammoniaque et du point de fusion.

Comme on peut le voir, l'essai ainsi pratiqué donne des résultats intéressants :

1° Chlorhydrates de diméthylamine

Nature des déterminations	Échantillon n° 1 (acheté à Paris)	Échantillon n° 2 Préparé par la Maison Poulenc
Essai au <i>réactif critérium</i> (1).	Nettement positif	Négatif
Essai quantitatif.	Prise d'essai = 0 gr. 270	Prise d'essai = 0 gr. 100
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0 gr. 0112 (4,14 %)	0
Chlorhydrate de diméthylamine.	0 gr. 2608 (96,5 %)	0 gr. 0989
Point de fusion	161°-162°	171°

2° Chlorhydrates de triméthylamine

Nature des déterminations	Échantillon n° 1 (acheté à Paris)	Échantillon n° 2 Préparé par la Maison Kahlbaum
Essai au <i>réactif critérium</i> .	Positif	Négatif
Essai quantitatif.	Prise d'essai = 0 gr. 3585	Prise d'essai = 0 gr. 201
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0 gr. 0016 (0,446 %)	0
Chlorhydrate de triméthylamine.	0 gr. 205 (57,18 %)	0 gr. 1983 (98,65 %)
Chlorhydrate de diméthylamine ou autres bases.	0 gr. 1544 (43,06 %)	0 gr. 0027 (1,35 %)
Point de fusion.	181°	274°-275°

(1) Voir page 26.

3° Sels préparés par l'auteur

Nature des déterminations	Chlorhydrates	
	de diméthylamine	de triméthylamine
Essai au <i>réactif</i> <i>critérium</i>	Négatif	Négatif
Essai quantitatif.	Prise d'essai = 0 gr. 100	Prise d'essai = 0 gr. 100
Chlorhydrate d'ammoniaque	0	0
Chlorhydrate de diméthylamine	0 gr. 0996	0
Chlorhydrate de triméthylamine		0 gr. 0988
Point de fusion	171°	voisinage de 275°

Il ressort des analyses précédentes que l'on peut trouver actuellement dans certaines maisons des sels d'amines d'une pureté irréprochable. Nous espérons que les méthodes qui ont été proposées pour la purification de ces bases se généraliseront et assureront à l'avenir une plus grande régularité dans la composition de leurs sels.

SUR LA RECHERCHE MICROCHIMIQUE DE LA TRIMÉTHYLAMINE PAR SON PERIODURE

Nous avons vu combien était grande la sensibilité de la réaction du periodure de triméthylamine, puisqu'elle permet de déceler cette base dans des solutions au $\frac{1}{100.000}$ par action directe du réactif iodo-ioduré à 0°.

Cette réaction, commune à la triméthylamine et à tous les corps possédant dans leur molécule un noyau triméthylamine, a été indiquée pour la première fois par Florence (1) pour la caractérisation microchimique du sperme. Elle a été étudiée depuis par Struve (2) et par Denigès (3) qui a décrit une technique spéciale pour en accentuer la sensibilité.

L'étude que nous avons faite nous-même du periodure de triméthylamine, des conditions de sa précipitation et de la mesure de ses angles, nous engage à décrire ici la technique que nous avons suivie pour ces déterminations ; elle permet de caractériser directement la triméthylamine jusque dans des solutions au $\frac{1}{100.000}$.

(1) FLORENCE. *Du sperme et des taches de sperme en médecine légale* (Storck, édit., Lyon, 1897).

(2) H. STRUVE. *Zeit. analyt. chem.*, 39.1.1900.

(3) DENIGÈS. *Bull. Soc. pharm. Bordeaux*, 48, 97, 1908.

Si la base est libre, on la neutralise par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Dans un verre à expériences très conique ou dans un tube à essais à fond étiré, on verse de 10 à 30 centimètres cubes de la solution du sel d'amine ; on y ajoute un excès du réactif iodo-ioduré de la formule indiquée page 68 et on abandonne au froid pendant vingt-quatre heures s'il est nécessaire.

Les cristaux qui se sont formés au bout de ce temps étant rassemblés avec précaution dans le fond du verre ou du tube, on amène en contact avec celui-ci l'extrémité effilée d'un tube de verre (assez large cependant pour laisser passage aux cristaux), tandis que l'autre extrémité est maintenue bouchée avec l'index. On soulève alors vivement le doigt. Le liquide, pour se mettre à égalité de niveau, pénètre brusquement à l'intérieur du tube, entraînant avec lui des cristaux de periodure. On rebouche aussitôt avec le doigt et on enlève le tube en le tenant verticalement. A l'aide de légers tapotements, on amène les cristaux dans la partie extrême de la pointe effilée ; on pose alors celle-ci sur une lame de verre et, en soulevant légèrement le doigt, fait couler à sa surface 1 ou 2 gouttes de liquide qui entraînent avec elles les cristaux de periodure. Après avoir enlevé à l'aide de papier filtre l'excès de liquide, on recouvre d'une lamelle et on procède à l'examen microscopique.

Il importe essentiellement pour la mesure des angles que les faces planes des cristaux soient dans un plan perpendiculaire à l'axe du microscope, ce dont on s'assure en vérifiant que toutes leurs parties, examinées à un grossissement assez fort, sont au point.

J'ai pu ainsi caractériser nettement la triméthylamine, par la mesure des angles de son periodure, dans une solution
au $\frac{1}{50.000}$.

Je l'ai caractérisée également dans une solution au $\frac{1}{100.000}$; toutefois, dans ce dernier cas, les cristaux obtenus, de dimen-

sions très faibles et de formes peu régulières, se prêtaient mal à des mesures d'angles (1).

Lorsque l'on aura affaire à des solutions extrêmement diluées de triméthylamine, on pourra, pour déterminer la précipitation de son periodure, avoir recours à l'emploi des sels qui la favorisent et dont nous avons parlé lors de l'étude des propriétés de ces periodures (V. pages 56 et 58).

Nous aurions désiré faire une application pratique de notre méthode complète à un produit de fermentation d'origine animale ou végétale ; le manque de matière première en temps voulu nous a obligé à différer cette expérience dont nous espérons donner les résultats par la suite.

(1) Il faut se garder de confondre les cristaux d'iode que laisse déposer à 0° le réactif iodo-ioduré dilué avec des cristaux de periodure ; à première vue leur ressemblance est très grande, mais au microscope leur aspect est tout différent.

CONCLUSIONS

Le présent travail avait pour but, comme je l'ai dit en commençant, de rassembler des données exactes sur la question des méthylamines, envisagée au point de vue analytique, afin d'établir, si possible, une méthode qui permette de doser avec précision : l'ammoniaque, la monométhylamine, la diméthylamine et la triméthylamine mélangées.

Désirant me placer dans les conditions les meilleures et à l'abri de toute critique, j'ai préparé moi-même les corps dont j'avais besoin pour ces essais. Pour cela, je me suis adressé à des méthodes sûres, donnant une amine déterminée à l'exclusion des autres ; j'ai éliminé avec soin, dans les sels obtenus, les dernières traces d'ammoniaque par l'oxyde jaune de mercure. Enfin j'ai contrôlé le degré de pureté de chacun d'eux par des déterminations d'ordre physique et d'ordre chimique.

En possession de ces éléments de travail, j'ai pu aborder l'étude des principales méthodes employées pour la séparation qualitative de l'ammoniaque et des méthylamines, apprécier la valeur de celles qui sont le plus en faveur, en montrer les inconvénients et les avantages.

En raison du but que je m'étais fixé, mes expériences ont porté principalement sur les méthodes proposées jusqu'à ce jour pour la séparation quantitative de ces bases :

1° La détermination précise des solubilités, à chaud et à froid, des chlorhydrates d'ammoniaque et de monométhylamine dans l'alcool absolu, m'a conduit à rejeter la méthode

qui consistait à purifier le chlorhydrate de monométhylamine par cristallisation dans ce dissolvant.

Il est très vraisemblable, en raison de la solubilité bien démontrée du chlorhydrate d'ammoniaque, que la purification des autres amines par le même dissolvant est aussi défectueuse.

Cette notion est importante, car elle établit l'inexactitude de toutes les déterminations, effectuées par cette méthode, de la teneur en ammoniaque des sels d'amines ; elle soulève aussi un doute sur la valeur des déterminations de constantes physiques faites antérieurement.

2° La détermination des solubilités des chloroplatinates de diméthylamine et de triméthylamine m'a permis de montrer que les méthodes de dosage basées sur l'emploi de ces sels doubles étaient fausses.

3° J'ai fait une critique raisonnée d'un certain nombre d'autres procédés dont je ne donne pas ici le détail.

4° J'ai vérifié que le chloroforme permettait de séparer avec exactitude un mélange des quatre chlorhydrates en deux groupes.

L'étude de la solubilité des periodures de diméthylamine et de triméthylamine m'a conduit à instituer un mode de dosage de ces deux bases, constituant l'un de ces groupes.

Pour la séparation de l'ammoniaque et de la monométhylamine formant l'autre groupe, je me suis servi du procédé à l'oxyde jaune de mercure.

Ainsi se trouve établie une méthode exacte de dosage des quatre bases mélangées.

5° Par la généralisation de la méthode de M. Jarry et l'étude du déplacement de l'ammoniaque par les amines en solution aqueuse, je suis arrivé à trouver un procédé permettant de rassembler les amines sous un faible volume, ce qui rend ma méthode applicable au cas où ces bases sont mélangées à d'énormes quantités d'ammoniaque.

6° J'ai appliqué avec succès, à l'essai de divers sels com-

merciaux, le procédé de séparation de la diméthylamine et de la triméthylamine par leurs periodures.

7° J'ai indiqué une technique spéciale pour la recherche et la caractérisation microchimique de la triméthylamine par son periodure.

8° J'ai déterminé la formule, le point de fusion et les principales propriétés du periodure de diméthylamine, corps mal connu jusqu'ici.

J'espère qu'un bon accueil sera réservé aux méthodes de dosage que je propose. Je me suis efforcé de les rendre pratiques, sans nuire à leur exactitude.

Je me plais à espérer également que ce travail fournira d'utiles indications à tous ceux qu'intéresse la question si importante et si vaste des amines.

Vu, bon à imprimer .
Le Président de la thèse,
G. BOUCHARDAT

Vu :
Le Directeur de l'Ecole
L. GUIGNARD

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	13
INTRODUCTION.	15

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Préparation des amines employées dans ce travail. Propriétés antérieurement connues.

Monométhylamine.	20
Diméthylamine.	23
Triméthylamine.	24
Mode de recherche sensible de l'ammoniaque.	26

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Méthodes de séparation de l'ammoniaque et des amines.

Séparation par l'alcool absolu.	30
Procédé Jarry	35
Essai d'extension de ce procédé	38
Procédé François.	43

CHAPITRE II

Méthodes de séparation des amines entre elles.

Méthode d'Hofmann.	45
Méthode de Delépine.	46

CHAPITRE III

Méthodes de dosage de l'ammoniaque et des méthylamines. Étude critique.

I. — <i>Dosage de l'ammoniaque en présence des amines</i> . . .	49
Méthode Quantin	49
Méthode François.	50
II. — <i>Dosage de la diméthylamine et de la triméthylamine</i> .	52
Méthode de Bresler	52
Méthode d'Eisenberg.	52
Solubilités des chloroplatinates	53
Méthode de Weiss	54
Etude des périodes de diméthylamine et de triméthylamine et de leur solubilité en particulier	55
Méthode de Filippo de Filippi.	58
Méthode de Fleck.	60
III. — <i>Dosage des quatre bases mélangées</i>	61
Méthode de Bresler	61

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Nouvelle méthode de dosage des trois méthylamines et de l'ammoniaque mélangées.	65
--	----

CHAPITRE II

Application de la méthode au cas d'une très grande quantité d'ammoniaque.	71
Mode opératoire	77

CHAPITRE III

Application pratique de la méthode de dosage de la diméthylamine et de la triméthylamine par leurs periodures.	80
Sur la recherche microchimique de la triméthylamine par son periodure	83
CONCLUSIONS	87

